

# Best Available Copy

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

**Accession Nbr :**

1996-354448 [35]

**Sec. Acc. CPI :**

C1996-111676

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N1996-298911

**Title :**

Organic electroluminescent element - comprises luminescent band layer, hole injection layer contg. tri:amine cpd. and hole transport layer sandwiched between two electrodes

**Derwent Classes :**

E14 L03 U11 X26

**Patent Assignee :**

(IDEK ) IDEMITSU KOSAN CO LTD

**Inventor(s) :**

HOSOKAWA C; KAWAMURA H; NAKAMURA H


**Nbr of Patents :**


10


**Nbr of Countries :**


20


**Patent Number :**


 WO9622273 A1 19960725 DW1996-35 C07C-211/54 Jpn 94p \*  
AP: 1996WO-JP00082 19960119  
DSNW: CN US  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

 JP08193191 A 19960730 DW1996-40 C09K-011/06 31p  
AP: 1995JP-0006254 19950119


 JP09095470 A 19970408 DW1997-24 C07C-211/54 24p  
AP: 1995JP-0252979 19950929


 EP-805143 A1 19971105 DW1997-49 C07C-211/54 Eng 71p  
FD: Based on WO9622273  
AP: 1996EP-0900715 19960119; 1996WO-JP00082 19960119  
DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE


 US6074734 A 20000613 DW2000-35 B23B-007/02  
FD: Based on WO9622273  
AP: 1996WO-JP00082 19960119; 1997US-0860927 19970721

 JP3139528 B2 20010305 DW2001-15 C07C-211/54 23p  
FD: Previous Publ. JP9095470  
AP: 1995JP-0252979 19950929

CN1168132 A 19971217 DW2001-66 C07C-211/54  
AP: 1996CN-0191527 19960119

 EP-805143 B1 20011205 DW2002-03 C07C-211/54 Eng  
FD: Based on WO9622273  
AP: 1996EP-0900715 19960119; 1996WO-JP00082 19960119  
DSR: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

 DE69617639 E 20020117 DW2002-13 C07C-211/54  
FD: Based on EP-805143; Based on WO9622273  
AP: 1996DE-6017639 19960119; 1996EP-0900715 19960119; 1996WO-JP00082 19960119

 JP3306735 B2 20020724 DW2002-55 H05B-033/22 20p

THIS PAGE BLANK (2810)

**Priority Details :**

1995JP-0252979 19950929; 1995JP-0006254 19950119

**Citations :**

EP-508562; EP-622975; JP00034230; JP04308688; JP06240245; JP00711249; US5256945

**IPC s :**

B23B-007/02 C07C-211/54 C09K-011/06 H05B-033/22 C07C-211/00 C07C-217/80 C07C-217/92 H01J-001/62  
H05B-033/14

**Abstract :**

WO9622273 A

An organic electroluminescent element, sandwiched between two electrodes, comprises at least: (a) a luminescent band layer; and (b) a hole transport band layer made of at least a hole injection layer and a hole transport layer. The hole injection layer comprises the cpd. of formula (I) and is in contact with the anode. Ar1-Ar5 = 6-18C aryl opt. substd. by alkyl, alkoxy, vinyl or styryl. Pref. the thickness of the hole transport layer and the hole injection layer is 5 nm.-5  $\mu$ m. Also claimed is an organic thin film having two layers, each 5 nm-5  $\mu$ m thick of: (i) a layer of cpd. (I); and (ii) a layer of the cpd. of formula (II). Where X = single bond, methylene, phenylene, biphenylene, -O-, -S-, or cpds. of formulae (IIIa-c): where Ar6-Ar10 = 6-18C aryl opt. substd. by alkyl, alkoxy, vinyl or styryl. Further claimed is a triamine cpd. of formula (IV) of electroluminescent elements. Ar1-Ar4 = 6-18C aryl opt. substd. by alkyl, alkoxy, vinyl or styryl, Ar5 = opt. substd. biphenyl.

USE - The element is used for various display devices and the organic thin film is used for electroluminescent elements, other organic devices and xerographic sensitizers.

ADVANTAGE - The element has reduced risk of dielectric breakdown, even with lengthy storage, has remarkably enhanced electroluminescence efficiency, has a long lifetime, and excellent electroluminescence stability under continuous long-term driving. The organic film has excellent hole injection and transport properties. (Dwg.0/2)

**US Equiv. Abstract :**

US6074734 A

An organic electroluminescent element, sandwiched between two electrodes, comprises at least: (a) a luminescent band layer; and (b) a hole transport band layer made of at least a hole injection layer and a hole transport layer. The hole injection layer comprises the cpd. of formula (I) and is in contact with the anode. Ar1-Ar5 = 6-18C aryl opt. substd. by alkyl, alkoxy, vinyl or styryl. Pref. the thickness of the hole transport layer and the hole injection layer is 5 nm.-5  $\mu$ m. Also claimed is an organic thin film having two layers, each 5 nm-5  $\mu$ m thick of: (i) a layer of cpd. (I); and (ii) a layer of the cpd. of formula (II). Where X = single bond, methylene, phenylene, biphenylene, -O-, -S-, or cpds. of formulae (IIIa-c): where Ar6-Ar10 = 6-18C aryl opt. substd. by alkyl, alkoxy, vinyl or styryl. Further claimed is a triamine cpd. of formula (IV) of electroluminescent elements. Ar1-Ar4 = 6-18C aryl opt. substd. by alkyl, alkoxy, vinyl or styryl, Ar5 = opt. substd. biphenyl.

USE - The element is used for various display devices and the organic thin film is used for electroluminescent elements, other organic devices and xerographic sensitizers.

ADVANTAGE - The element has reduced risk of dielectric breakdown, even with lengthy storage, has remarkably enhanced electroluminescence efficiency, has a long lifetime, and excellent electroluminescence stability under continuous long-term driving. The organic film has excellent hole injection and transport properties.

**Manual Codes :**

CPI: E10-B01A2 E10-B01A4 L03-C04 L03-H04A  
EPI: U11-A15 X26-J

**Update Basic :**

1996-35

**Update Equivalents :**

1997-49; 2000-35; 2001-15; 2001-66; 2002-03; 2002-13; 2002-55

**Update Equivalents (Monthly) :**

2001-03; 2001-11; 2002-01; 2002-02; 2002-08

THIS PAGE BLANK (USPTO)

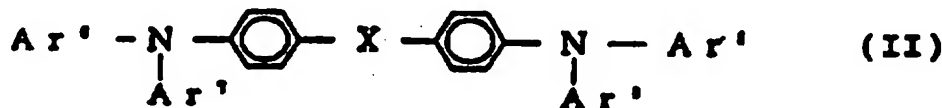
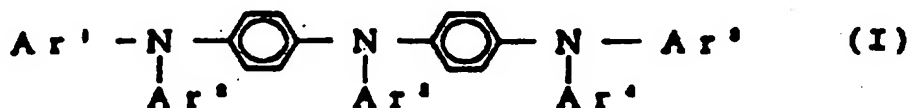


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>C07C 211/54, 217/80, 217/92, C09K</b> <b>11/06, H05B 33/14</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO96/22273</b>  <b>(43) 国際公開日</b> <b>1996年7月25日(25.07.96)</b>						
<b>(21) 国際出願番号</b> <b>(22) 国際出願日</b> <p style="text-align: right;">PCT/JP96/00082 1996年1月19日(19.01.96)</p> <b>(30) 優先権データ</b> <table border="0"> <tr> <td>特願平7/6254</td> <td>1995年1月19日(19.01.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/252979</td> <td>1995年9月29日(29.09.95)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者: および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 川村久幸(KAWAMURA, Hisayuki)[JP/JP] 中村浩昭(NAKAMURA, Hiroaki)[JP/JP] 細川地潮(HOSOKAWA, Chishio)[JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)		特願平7/6254	1995年1月19日(19.01.95)	JP	特願平7/252979	1995年9月29日(29.09.95)	JP	<b>(81) 指定国</b> CN, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
特願平7/6254	1995年1月19日(19.01.95)	JP						
特願平7/252979	1995年9月29日(29.09.95)	JP						

**(54) Title : ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ORGANIC THIN FILM, AND TRIAMINE COMPOUNDS**

**(54) 発明の名称** 有機電界発光素子及び有機薄膜、並びにトリアミン化合物



**(57) Abstract**

Triamine compounds represented by general formula (I), an organic electroluminescent element comprising a pair of electrodes and, sandwiched therebetween, an organic compound layer containing at least a luminescent band layer and a hole transport band layer comprising a hole injection layer containing the triamine compound and a hole transport layer, and a two-layered organic thin film comprising a layer that contains a compound represented by the above formula (I) and has a thickness of 5 nm to 5 μm and another layer that contains a compound represented by general formula (II) and has a thickness of 5 nm to 5 μm. The invention can provide an organic electroluminescent element reduced in the risk of causing dielectric breakdown even when stored for long and remarkably enhanced in electroluminescence efficiency, a long-lived organic electroluminescent element excellent in the stability of electroluminescence even when continuously driven for long, and an organic thin film excellent in hole injection and transport characteristics.

1

---

## 明 細 書

有機電界発光素子及び有機薄膜、並びにトリアミン化合物

技術分野

本発明は有機電界発光素子及び有機薄膜、並びにトリアミン化合物に関し、さらに詳しくは、正孔注入層に特定のトリアミン化合物を用いることにより、長期間保存しても絶縁破壊のおそれが少なく、かつ著しく発光効率を高めた有機電界発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子）、及びこの素子や電子写真感光体などに好適に用いられる正孔注入・輸送性に極めて優れる有機薄膜、並びに有機電界発光素子に用いた場合に優れた発光安定性を示す長寿命の素子を与えるトリアミン化合物に関するものである。

背景技術

電界発光を利用した電界発光素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。

この電界発光素子には、発光材料に無機化合物を用いてなる無機電界発光素子と有機化合物を用いてなる有機電界発光素子とがあり、このうち、有機電界発光素子は、印加電圧を大幅に低くしうるために、次世代の表示素子としてその実用化研究が積極的になされている。

この有機電界発光素子の構成については、陽極／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入輸送層や電子注入輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成のものが知らさ

れている。該正孔注入輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また、電子注入輸送層は陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。そして、該正孔注入輸送層を発光層と陽極との間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、さらに、発光層に陰極又は電子注入輸送層より注入された電子は、正孔注入輸送層が電子を輸送しないので、正孔注入輸送層と発光層との界面に蓄積され発光効率が上がることが知られている。

ところで、このような有機電界発光素子は、有機化合物からなる超薄膜が用いられているため、長期間保存しておく、該薄膜が結晶化し、絶縁破壊をもたらすという問題があった。

従来、有機電界発光素子においては、陽極との界面に、正孔注入材料として、一般にフタロシアニン系材料が使用されているが、このものは該素子に用いられる有機化合物の中でも特に結晶化しやすく、これに代わるアモルファス性の高い正孔注入材料の開発が望まれていた。

そこで、このような要望にこたえるために、素子の絶縁破壊を抑制する正孔注入材料として、デンドリマー型アミンを用いる技術が提案されたが（特開平4-308688号公報）、この場合、得られる素子の発光効率が低いという問題があった。またオリゴマー型有機半導体を正孔注入材料として用いる技術も開示されている（欧州特許第439627号明細書）。しかしながら、この技術においても、得られる素子の発光効率が低く、実用には適さなかった。

さらに、上記有機EL素子においては、長時間連続駆動させると発光輝度が低下するという問題があり、実用化の大きな障害となっていた。

そこで、このような問題を解決するために、デンドリマー型のアミ



ン化合物を用いることにより、リーク電流の発生を防止し、長時間安定に発光させる技術が開示されている（特開平４－３０８６８８号公報）。

しかしながら、この技術はショート防止には有効であるものの、実用化のための発光安定性の点では、まだ不十分であった。

従って、本発明の第一の目的は、正孔注入材料として結晶化しにくいものを用い、長期間保存しても絶縁破壊のおそれが少なく、かつ発光効率を著しく高めた有機電界発光素子、及びこの素子や電子写真感光体などに好適に用いられる正孔注入・輸送性に極めて優れる有機薄膜を提供することである。

また、本発明の第二の目的は、有機電界発光素子に用いた場合、長時間連続駆動させても優れた発光安定性を示す長寿命の素子を与える新規な化合物を提供することである。

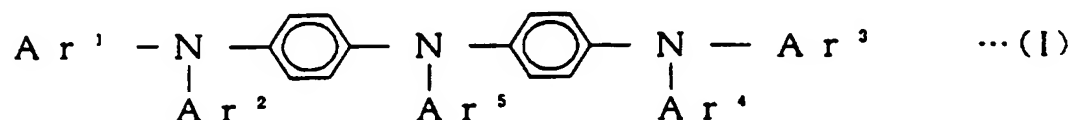
### 発明の開示

本発明者らは、前記第一の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、正孔注入材料として特定のトリアミン化合物を用いた有機電界発光素子は、長期間保存しても絶縁破壊のおそれが少なく、かつ発光効率が著しく高いことを見出した。また、該特定のトリアミン化合物を含有する所定の厚さの層と特定の化合物を含有する所定の厚さの層との二層からなる有機薄膜は、正孔注入・輸送性に極めて優れることを見出した。

また、本発明者らは、前記第二の目的を達成するためには、アリール基を有する特定の構造の新規なトリアミン化合物が、その目的に適合しうることを見出した。

本発明は、これらの知見に基づいて完成したものである。

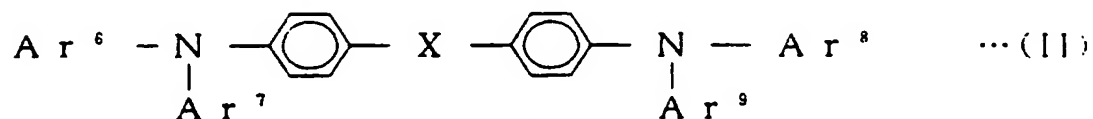
すなわち、本発明は、正孔輸送帯域層及び発光帯域層を少なくとも含む有機化合物化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機電界発光素子において、上記正孔輸送帯域層が少なくとも正孔注入層と正孔輸送層とからなり、かつ該正孔注入層が、一般式（I）



〔式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数 6 ～ 18 のアリール基を示し（ここで核炭素数とは、アリール基の炭素原子の内、芳香環を形成している炭素原子の数をいう）、それらはたかいに同一でも異なってもよい。〕

で表される化合物を含有するものであって、陽極と接していることを特徴とする有機電界発光素子を提供するものである。ここで、一般式（I）において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  が、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された炭素数 6 ～ 18 のアリール基である化合物であることが好ましい。

本発明においては、正孔輸送層が、一般式（II）



〔式中、X は単結合、メチレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  又は

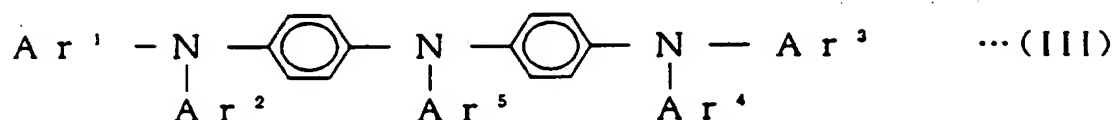


で表される基を示す。Ar<sup>6</sup> ~ Ar<sup>10</sup>は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された炭素数6 ~ 18のアリール基を示し、それらはたがいにより異なってもよい。]

で表される化合物を含有する有機電界発光素子であることが好ましい。

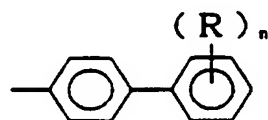
また、本発明は、前記一般式(I)で表される化合物を含有する厚さ5 nm ~ 5 μmの層と、前記一般式(II)で表される化合物を含有する厚さ5 nm ~ 5 μmの層との二層からなる有機薄膜をも提供するものである。

さらに、本発明は、一般式(III)



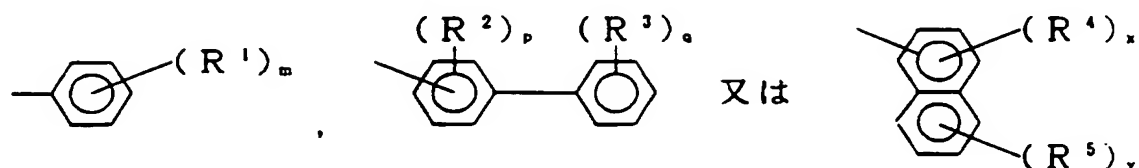
[式中、Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup>は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数6 ~ 18のアリール基を示し、それらはたがいにより異なってもよく、Ar<sup>5</sup>は無置換又は置換されたビフェニル基を示す。]

で表されるトリアミン化合物をも提供するものである。ここで、一般式(III)において、Ar<sup>5</sup>が、



[式中、Rは水素、炭素数1 ~ 6のアルキル基、炭素数1 ~ 6のアルコキシ基又はフェニル基を示す。nは0 ~ 5の整数を示し、Rが複数

ある場合、複数の R はたがいに同一でも異なっているてもよい。) で表されるアリール基であり、 $Ar^1 \sim Ar^4$  が、それぞれ一般式



〔式中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ水素、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基又はフェニル基、 $m$  は 0 ～ 5 の整数、 $p$  は 0 ～ 4 の整数、 $q$  は 0 ～ 5 の整数、 $x$  は 0 ～ 3 の整数、 $y$  は 0 ～ 4 の整数を示し、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  及び  $R^5$  がそれぞれ複数ある場合、複数の各  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれにおいてたがいに同一でも異なっているてもよい。〕

で表されるトリアミン化合物であることが好ましい。

### 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 9 で得られた 4, 4'-ビス〔N, N-ジ-(3-トリル)アミノ〕-4''-フェニルトリフェニルアミンの  $^1H$ -NMR の全体チャートである。

第 2 図は、実施例 9 で得られた 4, 4'-ビス〔N, N-ジ-(3-トリル)アミノ〕-4''-フェニルトリフェニルアミンの  $^1H$ -NMR の部分詳細チャートである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機電界発光素子は、正孔輸送帯域層及び発光帯域層を少なくとも含む有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極、すなわち陽極及び陰極とを備えた素子である。

この有機電界発光素子における陽極は、素子中に正孔を注入するた

めの電極であり、この陽極としては、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。この陽極は、例えばこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。

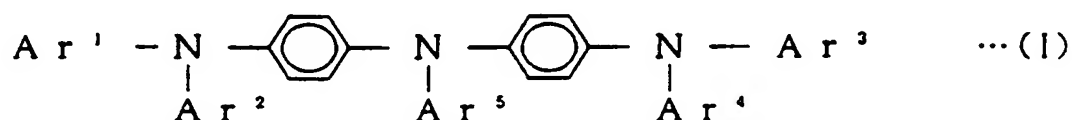
さらに膜厚は材料にもよるが、通常500 nm以下、好ましくは100～200 nmの範囲で選ばれる。

一方、陰極は、素子中に電子を注入するための電極であり、この陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、アルミニウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、アルミニウム-リチウム合金、Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物、インジウム、イッテルビウムなどが挙げられる。この陰極は、例えばこれらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常500 nm以下、好ましくは100～200 nmの範囲で選ばれる。

なお、本発明の素子においては、上記陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明にしておくことが好ましい。これにより発光を効率

よく透過させ、取り出すことが可能となる。

本発明の有機電界発光素子において、正孔輸送帯域とは、 $10^4 \sim 10^6$  V/cmの電界印加時に通常  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・s以上の正孔移動度を有する帯域のことを指す。本発明においては、この正孔輸送帯域層は、少なくとも正孔注入層と正孔輸送層とからなるものであって、該正孔注入層は、一般式 (I)



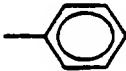
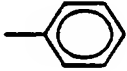
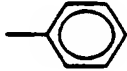
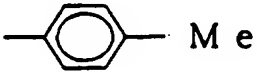
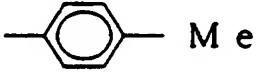
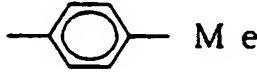
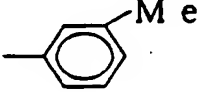
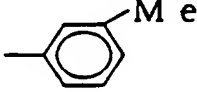
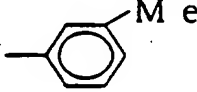
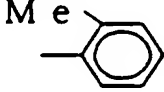
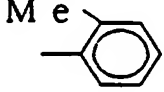
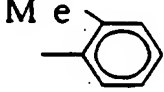
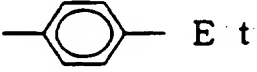
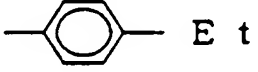
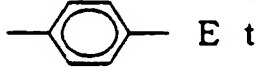
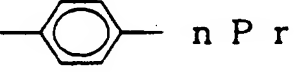
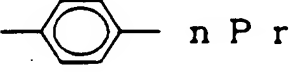
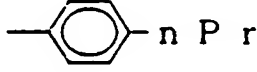
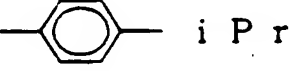
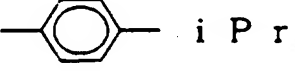
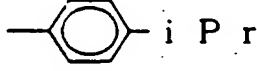
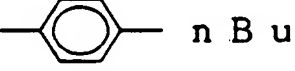
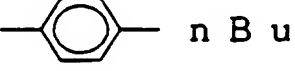
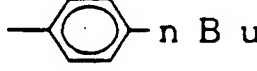
で表される化合物を主として含有することが必要である。

上記一般式 (I) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数 6～18のアリール基、好ましくは炭素数 6～18のアリール基を示し、それらはたがいにも同一でも異なってもよい。ここで、アルキル基及びアルコキシ基は炭素数 1～6のものがより好ましく、また直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基及びアルコキシ基の具体例としては、メチル、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、各種ペントキシ基、各種ヘキソキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基などが挙げられる。また、置換基を有する場合、この置換基は芳香環に一つ導入されていてもよく、複数導入されていてもよい。またたがいに結合し、環を形成してもよい。さらに、芳香族基における芳香環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アセナフテン環、アントラセン環、フ

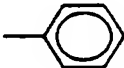
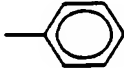
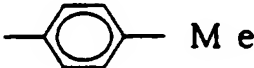
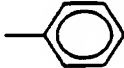
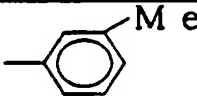
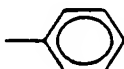
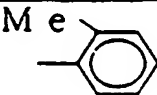
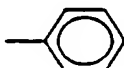
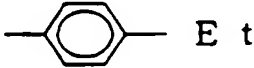
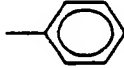
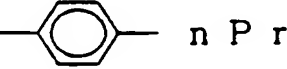
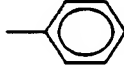
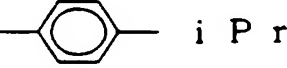
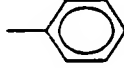
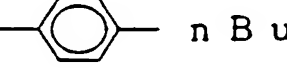
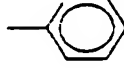
ルオレン環，フェナントレン環，ピレン環，ビフェル環などが挙げられる。該  $Ar^1 \sim Ar^5$  はたがいによりでも異なってもよい。

上記一般式 (I) で表される化合物の具体例を第 1 表に示す。

第 1 表 - 1 A



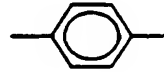


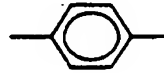


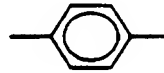




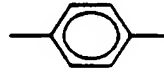



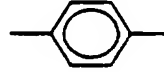




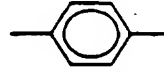

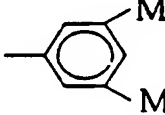
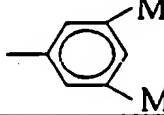
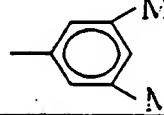

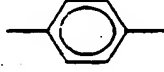
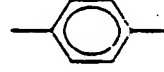
化合物名	$Ar^1$	$Ar^2$	$Ar^3$
H I - 1			
H I - 2			
H I - 3			
H I - 4			
H I - 5			
H I - 6			
H I - 7			
H I - 8			

第 1 表 - 1 B


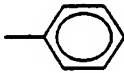

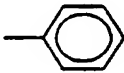

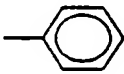
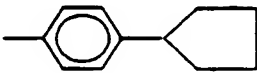
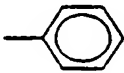

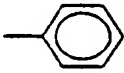
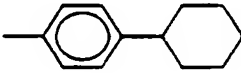
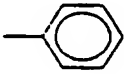
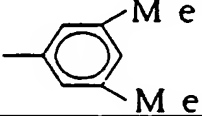
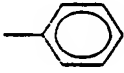

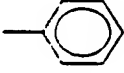
化合物名	A r <sup>4</sup>	A r <sup>5</sup>
H I - 1		
H I - 2		
H I - 3		
H I - 4		
H I - 5		
H I - 6		
H I - 7		
H I - 8		



























第 1 表 - 2 A

化合物名	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>
H I - 9	 s B u	 s B u	 s B u
H I - 10	 t B u	 t B u	 t B u
H I - 11	 n P e	 n P e	 n P e
H I - 12	 	 	 
H I - 13	 n H x	 n H x	 n H x
H I - 14	 	 	 
H I - 15	 Me Me	 Me Me	 Me Me
H I - 16	 O M e	 O M e	 O M e


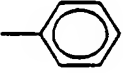

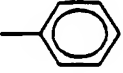

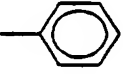

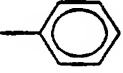

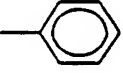

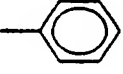

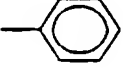

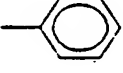
第 1 表 - 2 B

化合物名	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>
H I - 9	 s B u	
H I - 10	 t B u	
H I - 11	 n P e	
H I - 12		
H I - 13	 n H x	
H I - 14		
H I - 15		
H I - 16	 O M e	

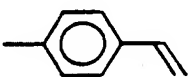
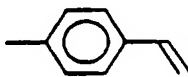

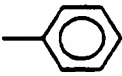
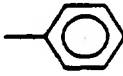
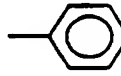
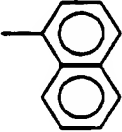
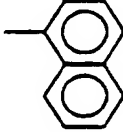
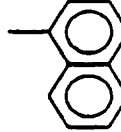
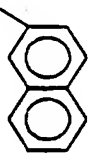
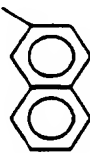
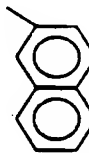
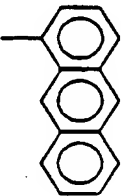
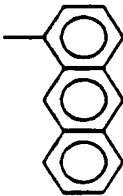
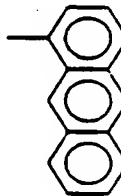
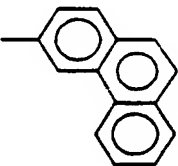
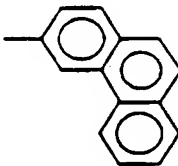
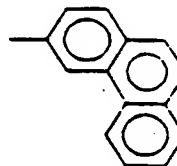
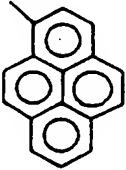
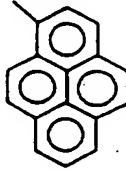
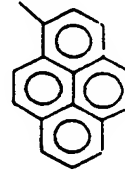
第 1 表 - 3 A

化合物名	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>
H I - 17	 -O E t	 -O E t	 -O E t
H I - 18	 -O n P r	 -O n P r	 -O n P r
H I - 19	 -O i P r	 -O i P r	 -O i P r
H I - 20	 -O n B u	 -O n B u	 -O n B u
H I - 21	 -O s B u	 -O s B u	 -O s B u
H I - 22	 -O t B u	 -O t B u	 -O t B u
H I - 23	 -O n P e	 -O n P e	 -O n P e
H I - 24	 -O n H x	 -O n H x	 -O n H x

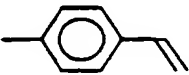
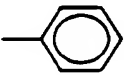
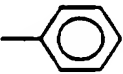
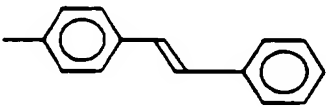
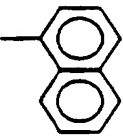
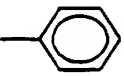

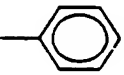
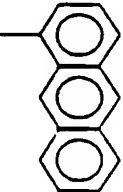
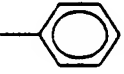
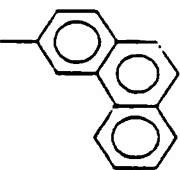
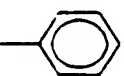
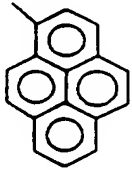
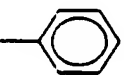
第 1 表 - 3 B

化合物名	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>
H I - 17	 O E t	
H I - 18	 O n P r	
H I - 19	 O i P r	
H I - 20	 O n B u	
H I - 21	 O s B u	
H I - 22	 O t B u	
H I - 23	 O n P e	
H I - 24	 O n H x	

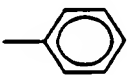
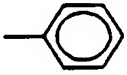
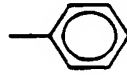
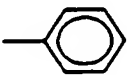
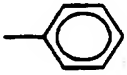
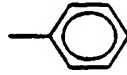
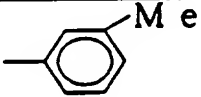
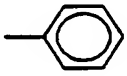
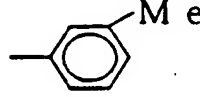
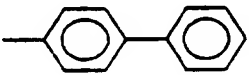
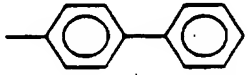
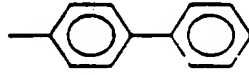
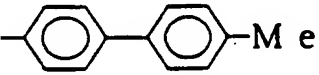
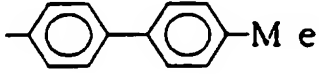
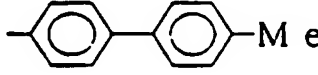
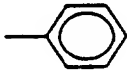
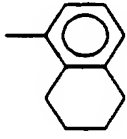
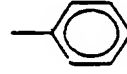
第 1 表 - 4 A

化合物名	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>
H I - 25			
H I - 26			
H I - 27			
H I - 28			
H I - 29			
H I - 30			
H I - 31			

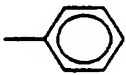
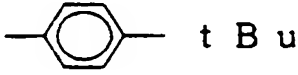
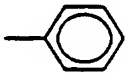
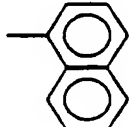
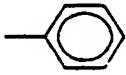
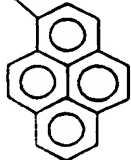
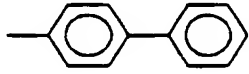
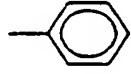
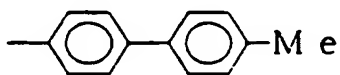
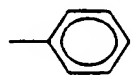
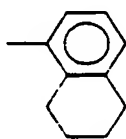
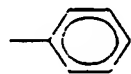
第 1 表 - 4 B

化合物名	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>
H I - 25		
H I - 26		
H I - 27		
H I - 28		
H I - 29		
H I - 30		
H I - 31		

第 1 表 - 5 A

化合物名	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>
H I - 32			
H I - 33			
H I - 34			
H I - 35			
H I - 36			
H I - 37			

第 1 表 - 5 B

化合物名	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>
H I - 32		
H I - 33		
H I - 34		
H I - 35		
H I - 36		
H I - 37		

本発明の有機電界発光素子においては、正孔注入層に上記一般式 (I) で表される化合物を一種含有させてもよく、二種以上組み合わせて含有させてもよい。これにより、効果的な正孔の注入が行われるが、そのためには、正孔注入層は陽極と接して存在することが必要である。また、この正孔注入層の厚さは、通常 5 nm ~ 5 μm の範囲で選ばれる。

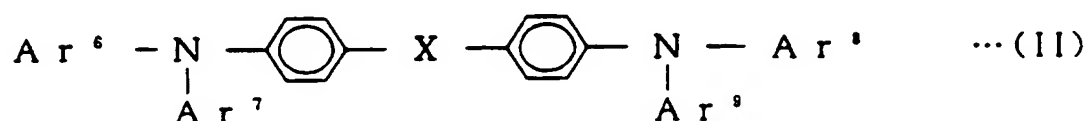


一方、本発明の有機電界発光素子における正孔輸送層の材料については特に制限はなく、通常有機電界発光素子に用いられる正孔輸送材料を使用することができる。例えばトリアゾール誘導体（米国特許第3, 112, 197号明細書などに記載のもの）、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3, 189, 447号明細書などに記載のもの）、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、さらにはシラザン誘導体、ポリシラン系、アニリン系共重合体、導電性高分子ポリマー（特にチオフェンオリゴマー）などを挙げるることができる。

また、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物なども用いることができ、その代表例としては、N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノフェニル；N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ（3 - メチルフェニル） - 4, 4' - ジアミノビフェニル（TPDA）；2, 2 - ビス（4 - ジ - p - トリルアミノフェニル）プロパン；1, 1 - ビス（4 - ジ - p - トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；N, N, N', N' - テトラ - p - トリル - 4, 4' - ジアミノビフェニル；1, 1 - ビス（4 - ジ - p - トリルアミノフェニル） - 4 - フェニルシクロヘキサン；ビス（4 - ジメチルアミノ - 2 - メチルフェニル）フェニルメタン；ビス（4 - ジ - p - トリルアミノフェニル）フェニルメタン；N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ（4 - メトキシフェニル） - 4, 4' - ジアミノビフェニル；N, N, N', N' - テトラフェニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル；4, 4' - ビス（ジフェニルアミノ）ターフェニ

ル；N，N，N-トリ（p-トリル）アミン；4，4'-ビス（4-（ジ-p-トリルアミノ）スチルベン）；4-N，N-ジフェニルアミノ-（2，2-ジフェニルビニル）ベンゼン；3-メトキシ-4'-N，N-ジフェニルアミノスチルベン；N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

本発明においては、この正孔輸送層として、特に一般式(II)



で表される化合物を主として含有する層を用いるのが好ましく、これにより高い発光効率を有する有機電界発光素子が得られる。

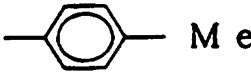
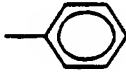
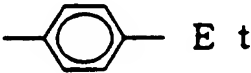
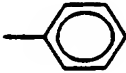
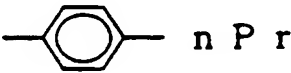
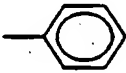
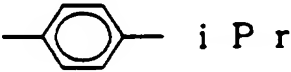
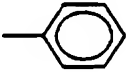
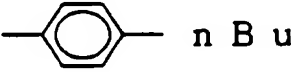
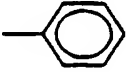
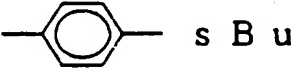
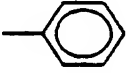
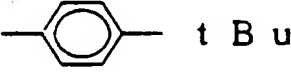
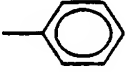
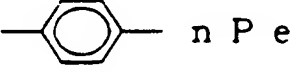
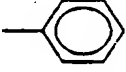
上記一般式(II)において、Xは単結合、メチレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、-O-、-S-又は



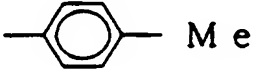
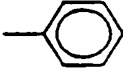
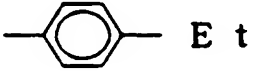
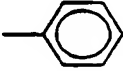
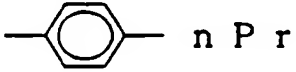
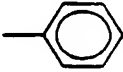
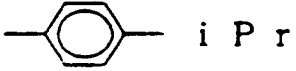
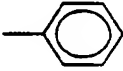
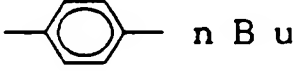
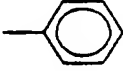
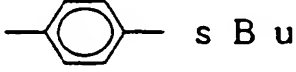
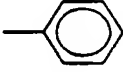
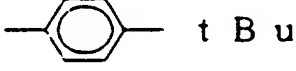
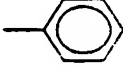

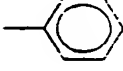
で表される基を示す。ここでフェニレン基及びビフェニレン基の結合位置については特に制限はないが、それぞれ1，4-フェニレン基及び4，4'-ビフェニレン基が好ましい。また、Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>10</sup>は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数6～18のアリール基、好ましくは炭素数6～18のアリール基であり、前記Ar<sup>1</sup>～Ar<sup>5</sup>と同様である。該Ar<sup>6</sup>～Ar<sup>10</sup>はたがいに同一でも異なってもよい。

上記一般式(II)で表される化合物の具体例を第2表に示す。

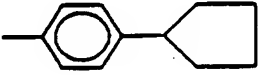
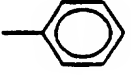
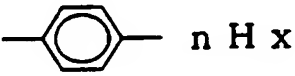
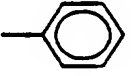
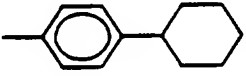
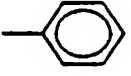
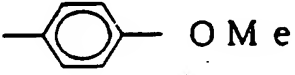
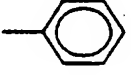
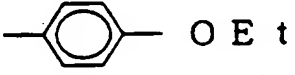
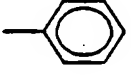
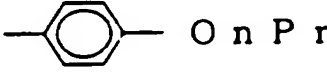
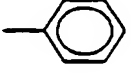
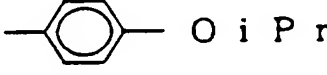
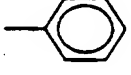
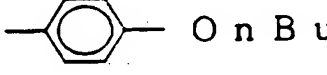
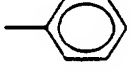
第 2 表 - 1 A

化合物名	X	Ar <sup>6</sup>	Ar <sup>7</sup>
HT-1	-	 Me	
HT-2	-	 Et	
HT-3	-	 nPr	
HT-4	-	 iPr	
HT-5	-	 nBu	
HT-6	-	 sBu	
HT-7	-	 tBu	
HT-8	-	 nPe	

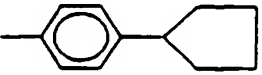
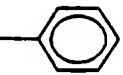
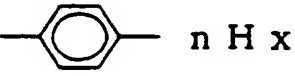
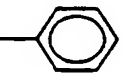
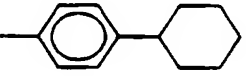
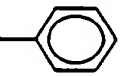
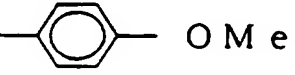
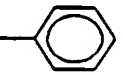
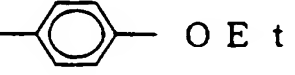
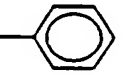
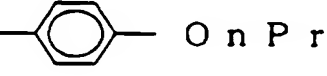
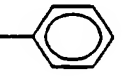
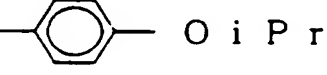
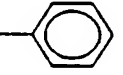
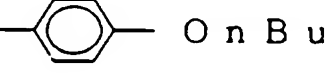
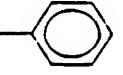
第 2 表 - 1 B

化合物名	Ar <sup>8</sup>	Ar <sup>9</sup>
HT - 1		
HT - 2		
HT - 3		
HT - 4		
HT - 5		
HT - 6		
HT - 7		
HT - 8		

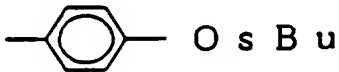
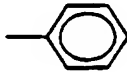
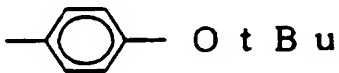
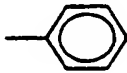
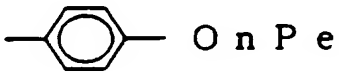
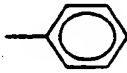
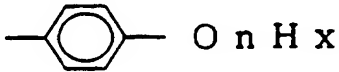
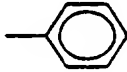
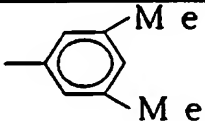
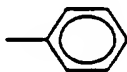
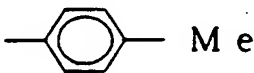
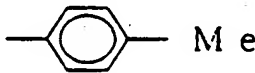
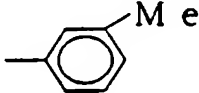
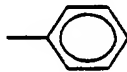
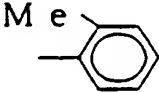
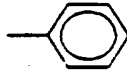
第 2 表 - 2 A

化合物名	X	Ar <sup>6</sup>	Ar <sup>7</sup>
HT-9	-		
HT-10	-		
HT-11	-		
HT-12	-		
HT-13	-		
HT-14	-		
HT-15	-		
HT-16	-		


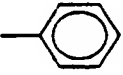

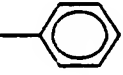

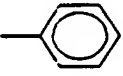

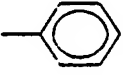
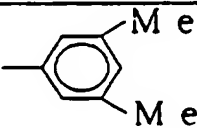
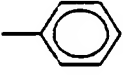
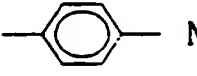
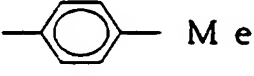
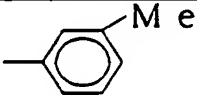
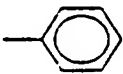
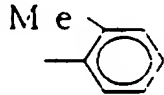
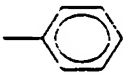
第 2 表 - 2 B

化合物名	Ar <sup>8</sup>	Ar <sup>9</sup>
HT-9		
HT-10		
HT-11		
HT-12		
HT-13		
HT-14		
HT-15		
HT-16		

第 2 表 - 3 A

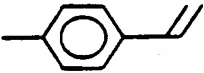
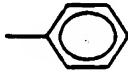
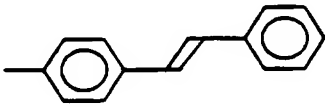
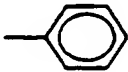
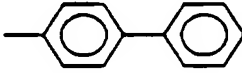
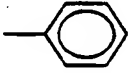
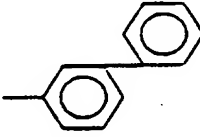
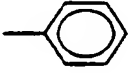
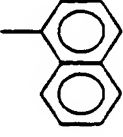
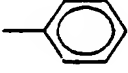
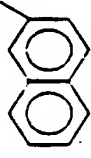
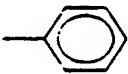
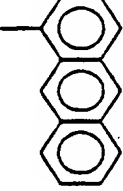
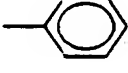
化合物名	X	Ar <sup>6</sup>	Ar <sup>7</sup>
HT-17	-	 O s B u	
HT-18	-	 O t B u	
HT-19	-	 O n P e	
HT-20	-	 O n H x	
HT-21	-	 M e M e	
HT-22	-	 M e	
HT-23	-	 M e	
HT-24	-	 M e	

第 2 表 - 3 B

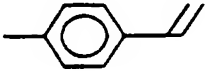
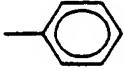
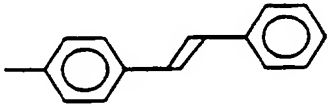
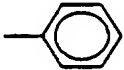
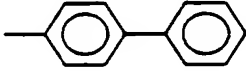
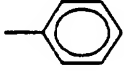
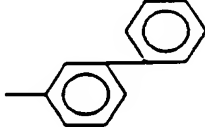
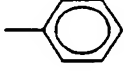
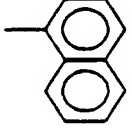
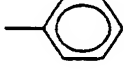

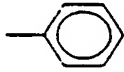
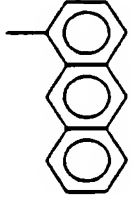
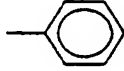
化合物名	Ar <sup>8</sup>	Ar <sup>9</sup>
HT-17	 OsBu	
HT-18	 OtBu	
HT-19	 OnPe	
HT-20	 OnHx	
HT-21	 Me Me	
HT-22	 Me	 Me
HT-23	 Me	
HT-24	 Me	



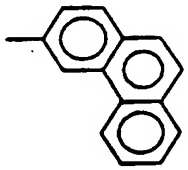
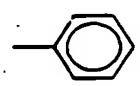
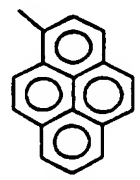
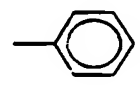
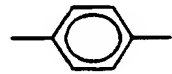
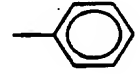
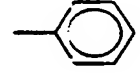
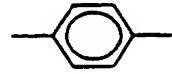
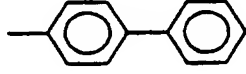
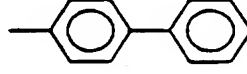
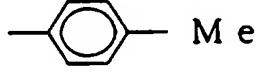
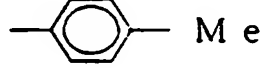
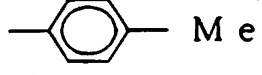
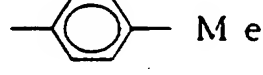
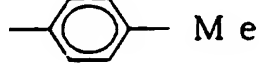
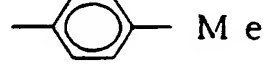
第 2 表 - 4 A

化合物名	X	Ar <sup>6</sup>	Ar <sup>7</sup>
HT-25	-		
HT-26	-		
HT-27	-		
HT-28	-		
HT-29	-		
HT-30	-		
HT-31	-		

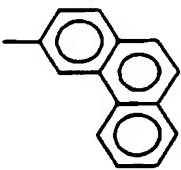
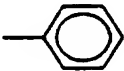
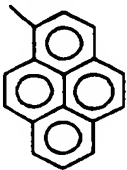
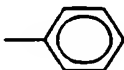
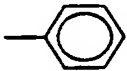
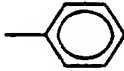
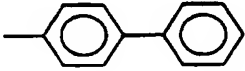
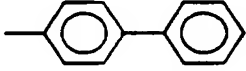
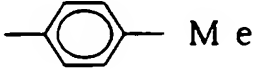
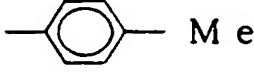
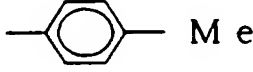
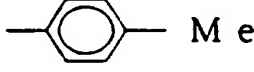
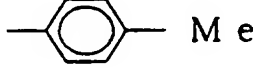
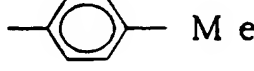
第 2 表 - 4 B

化合物名	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
HT - 25		
HT - 26		
HT - 27		
HT - 28		
HT - 29		
HT - 30		
HT - 31		

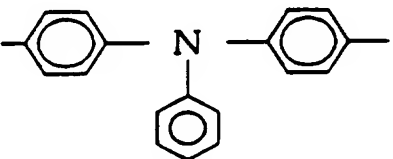
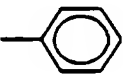
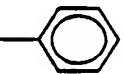
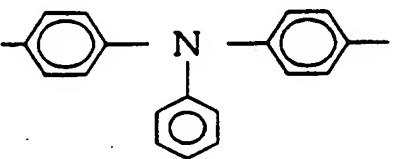
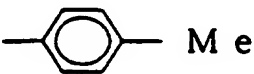
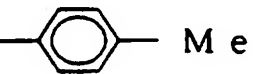
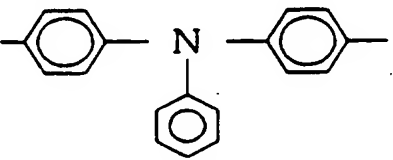
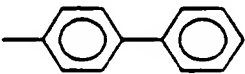
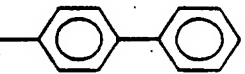
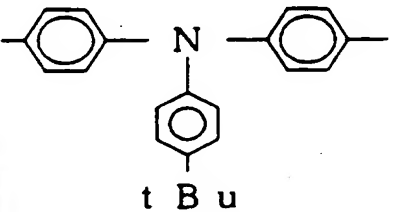
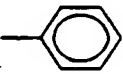
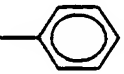
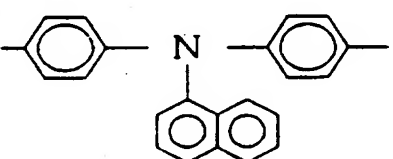
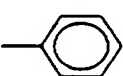
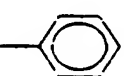
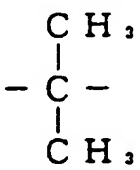
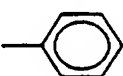
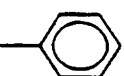
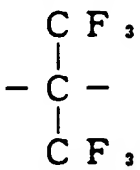
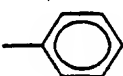
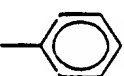
第 2 表 - 5 A

化合物名	X	Ar <sup>6</sup>	Ar <sup>7</sup>
HT-32	—		
HT-33	—		
HT-34			
HT-35			
HT-36	-CH <sub>2</sub> -	 Me	 Me
HT-37	-O-	 Me	 Me
HT-38	-S-	 Me	 Me

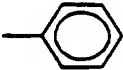
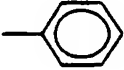
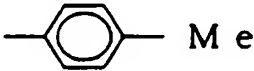
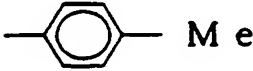
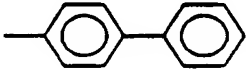
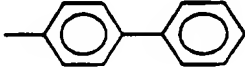
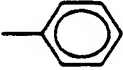
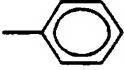
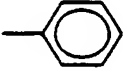
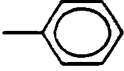
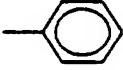
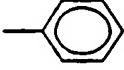
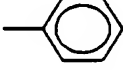
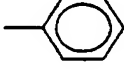
第 2 表 - 5 B

化合物名	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>
HT - 32		
HT - 33		
HT - 34		
HT - 35		
HT - 36		
HT - 37		
HT - 38		

第 2 表 - 6 A

化合物名	X	Ar <sup>6</sup>	Ar <sup>7</sup>
HT - 39			
HT - 40			
HT - 41			
HT - 42			
HT - 43			
HT - 44			
HT - 45			

第 2 表 - 6 B

化合物名	Ar <sup>8</sup>	Ar <sup>9</sup>
H T - 39		
H T - 40		
H T - 41		
H T - 42		
H T - 43		
H T - 44		
H T - 45		

本発明の有機電界発光素子においては、正孔輸送層に、上記化合物を一種含有させてもよく、二種以上組み合わせて含有させてもよい。また、この正孔輸送層の厚さは、通常 5 nm ~ 5 μm の範囲で選ばれる。

次に、本発明の有機電界発光素子において、発光帯域とは、固体状態で蛍光性を示す分子が、正孔と電子との再結合によって生じるエネルギーを、直接又は間接的に受け取って励起状態を形成し、発光を生じる帯域のことである。

有機電界発光素子に用いられる発光材料を使用することができる。該発光材料としては例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質などを挙げることができる。

上記ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤としては、例えば特開昭59-194393号公報に記載されているものを用いることができ、その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス(5-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルチオフエン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフエン; 4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル; 5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾオキサゾール; 2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト(1, 2-*d*)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*

ゾール系、2-(2-(4-(2-ベンゾイミダゾール)フェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール; 2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。さらに、他の有用な化合物としては、「ケミストリー・オブ・シンセティックダイス」第628~637ページ、640ページ(1971年)に記載のものが挙げられる。

上記金属キレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に記載されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシー-5-キノリノニル)メタン)などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエピンドリジオンなどが挙げられる。

また、米国特許第5,141,671号明細書や米国特許第5,150,006号明細書に記載されている金属キレート化オキサノイド化合物に多環芳香族化合物をドーブさせたものも用いることができる。この具体例としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(クレゾラート)アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェニルフェノラート)アルミニウム(III)



ニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)などの8-ヒドロキシキノリン系金属錯体にペリレンやジベンゾペリレンなどの多環芳香族化合物をドーブさせたものが挙げられる。

他には、欧州特許第0373582号明細書に記載のジスチリルベンゼン誘導体、同0388768号明細書に記載のジメチリデン誘導体、特開平2-191694号公報のクマリン誘導体、特開平2-252793号公報のジスチリルピラジン誘導体、特開平2-196885号公報のペリレン誘導体、特開平2-255789号公報のナフタレン誘導体、特開平2-289676号公報及び同2-88689号公報のフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報のステリルアミン誘導体及び同2-289675号公報のシクロペンタジエン誘導体、欧州特許第387715号明細書に記載のポリフェニル系化合物など、目的とする発光色及び性能などから適宜選択することができる。

上記の有機化合物からなる発光帯域層は、所望に応じて2層以上の積層構造でもよく、米国特許第4,769,292号明細書や同5,141,671号明細書に開示されているように蛍光物質や多環芳香族化合物を加えて形成してもよい。この場合上記有機化合物は薄膜状の層であり、発光帯域の機能である注入機能及び発光機能の一部を受持ち、一方、蛍光物質はその有機化合物の層の中に微量(数モル%以下)存在させ、電子と正孔の再結合に応答して発光するといった発光機能の一部を担っている。

この発光帯域層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一

を積層したものであってもよい。

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に前記の正孔輸送帯域層と発光帯域層の他に、必要に応じ、例えば陰極からの電子注入を効率よくするために、あるいは陰極との付着性を改善するために、別の層を設けてもよい。

次に、本発明の有機電界発光素子を作成する好適な例を説明する。まず適当な基板の上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、500 nm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸送層、発光帯域層の材料からなる薄膜を形成させる。

この薄膜化の方法としては、スピコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にボート加熱温度50～400℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$  Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5  $\mu$ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、500 nm以下好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望の電界発光素子が得られる。なお、この電界発光素子の作製においては、作製順序を逆にして、作製することも可能である。

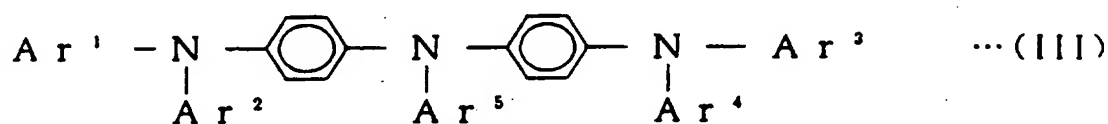
には、陽極を＋，陰極を－の極性として電圧 3 ～ 4 0 V 程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が＋，負極が－の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

本発明の素子は基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来有機電界発光素子に慣用されているものであればよく、例えばガラス，透明プラスチック，石英などからなるものを用いることができる。

本発明はまた、前記一般式（I）で表される化合物を含有する厚さ 5 nm ～ 5 μm の層と、一般式（II）で表される化合物を含有する厚さ 5 nm ～ 5 μm の層との二層からなる有機薄膜をも提供するものである。この有機薄膜は、正孔注入・輸送性に極めて優れており、有機電界発光素子に好適に用いられるほか、他の有機デバイスや電子写真感光体などにも広く使用することができる。

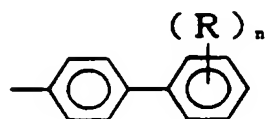
この有機薄膜は、前述した有機電界発光素子の製造における正孔注入層及び正孔輸送層の作製と同様な方法により作製することができる。

次に、本発明の第二の目的である新規なトリアミン化合物について説明する。本発明のトリアミン化合物は、一般式（III）



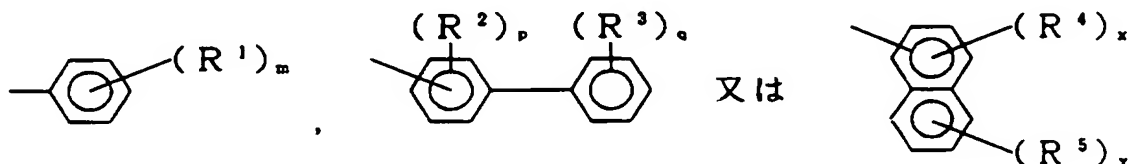
〔式中、Ar<sup>1</sup> ～ Ar<sup>4</sup> は、それぞれ無置換又はアルキル基，アルコキシ基，ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数 6 ～ 18 のアリーール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよく、Ar<sup>5</sup> は無置換又は置換されたビフェニル基を示す。〕

上記の一般式 (III) において、好ましくは、 $Ar^5$  は、



〔式中、 $R$  は水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基又はフェニル基を示す。 $n$  は 0～5 の整数を示し、 $R$  が複数ある場合、複数の  $R$  はたがいにより異なってもよい。〕

で表されるアリール基であり、 $Ar^1 \sim Ar^4$  は、それぞれ一般式



で表されるアリール基である。

ここで、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基又はフェニル基を示す。 $m$  は 0～5 の整数、 $p$  は 0～4 の整数、 $q$  は 0～5 の整数、 $x$  は 0～3 の整数、 $y$  は 0～4 の整数を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  がそれぞれ複数ある場合、複数の各  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれにおいてたがいにより異なってもよい。また、 $Ar^1 \sim Ar^4$  はたがいにより異なってもよい。さらに、 $R$  は水素、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基又はフェニル基を示す。 $n$  は 0～5 の整数を示し、 $R$  が複数ある場合、複数の  $R$  はたがいにより異なってもよい。

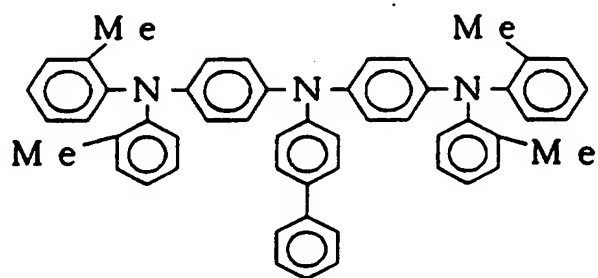
上記  $R^1 \sim R^5$  及び  $R$  のうちの炭素数 1～6 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチ

ロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、炭素数1～6のアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、イソペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、イソヘキソキシ基、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキソキシ基などが挙げられる。

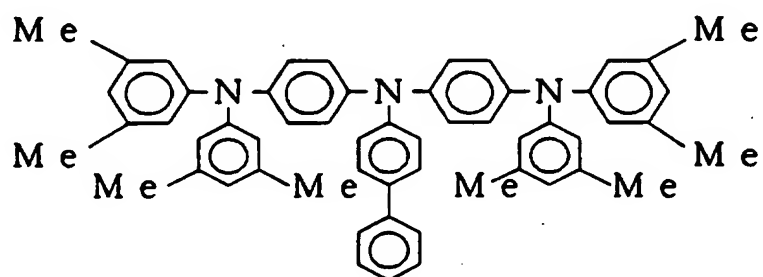
上記一般(III)で表されるトリアミン化合物としては、例えば、以下に示すものを挙げることができる。



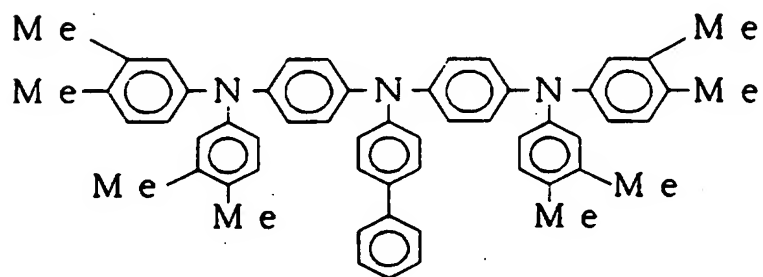
( 4 )



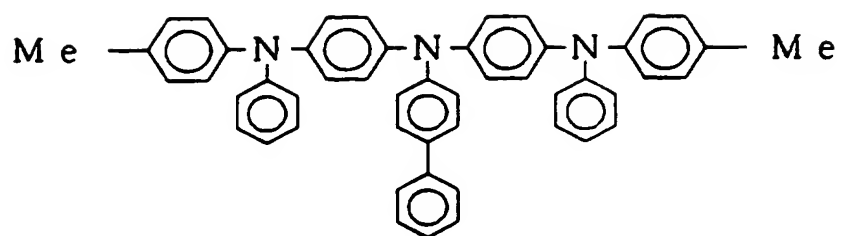
( 5 )



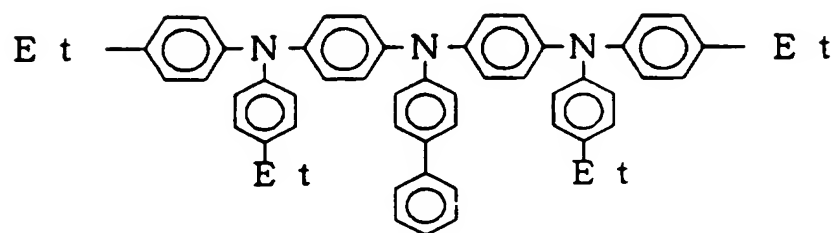
( 6 )



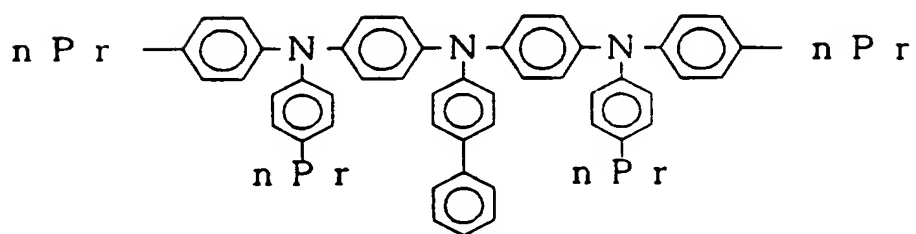
( 7 )



( 8 )

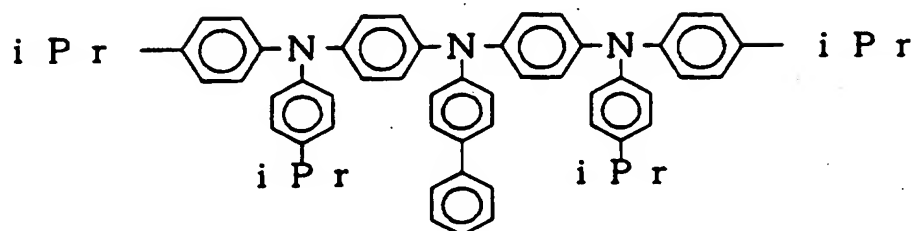


( 9 )

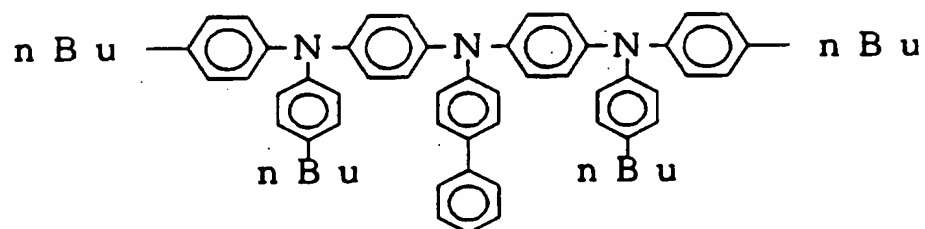




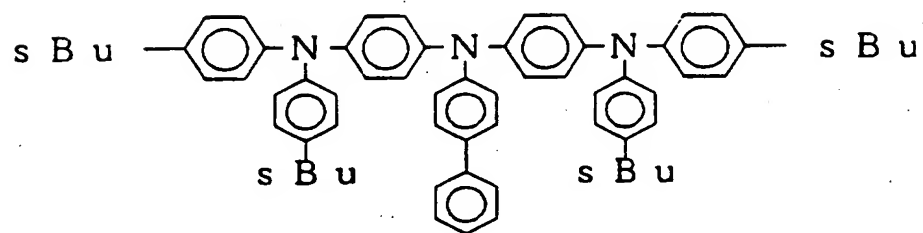
( 1 0 )



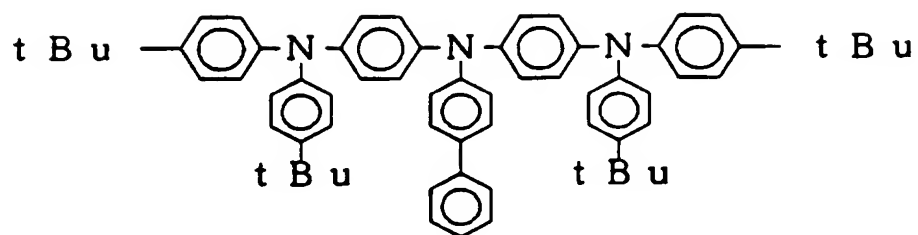
( 1 1 )



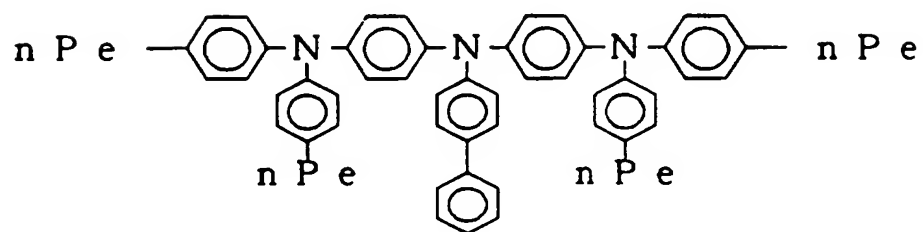
( 1 2 )



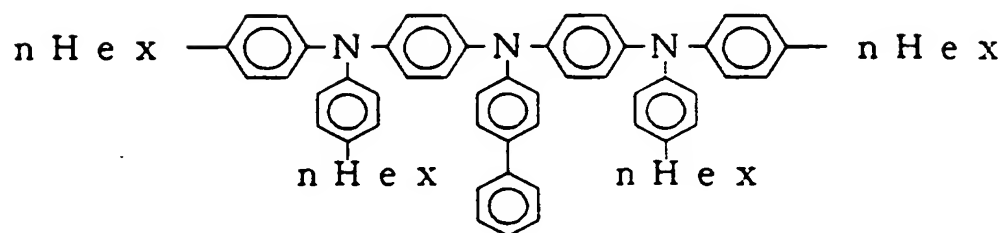
( 1 3 )



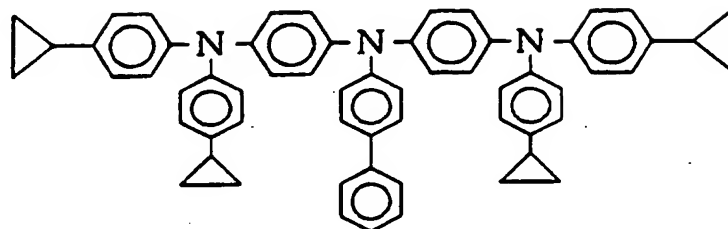
( 1 4 )



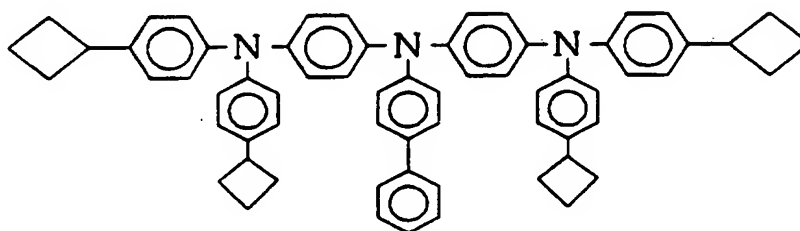
( 1 5 )



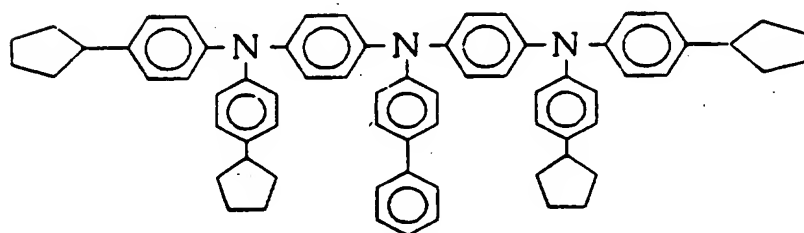
( 1 6 )



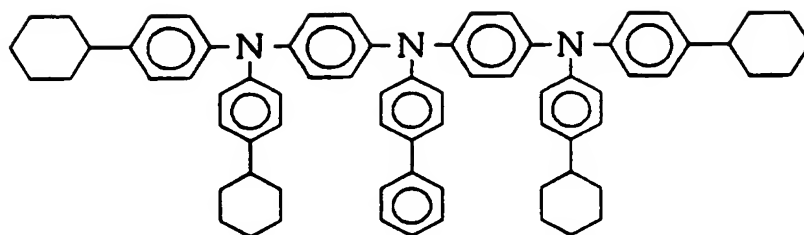
( 1 7 )



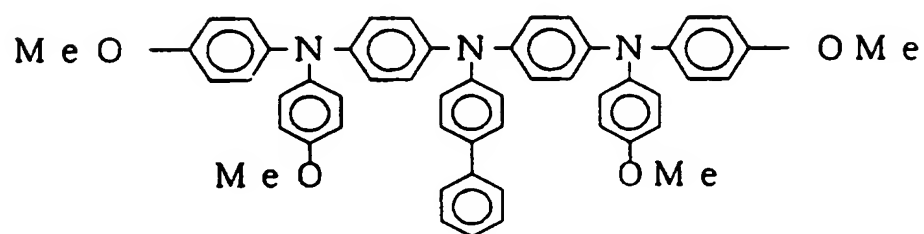
( 1 8 )



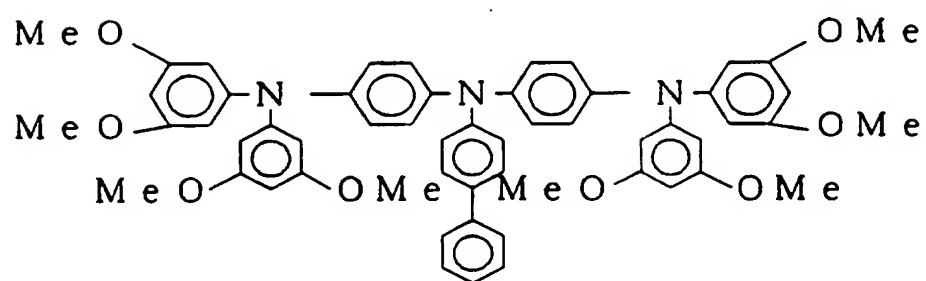
( 1 9 )



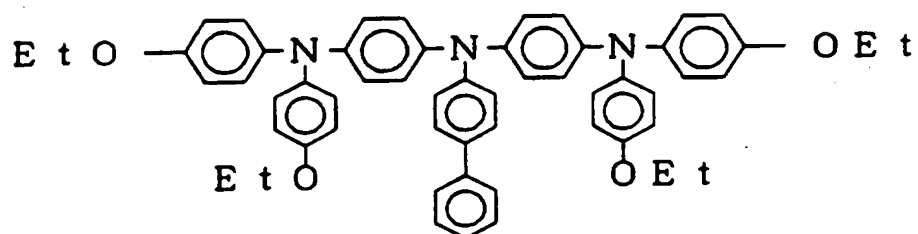
( 2 0 )



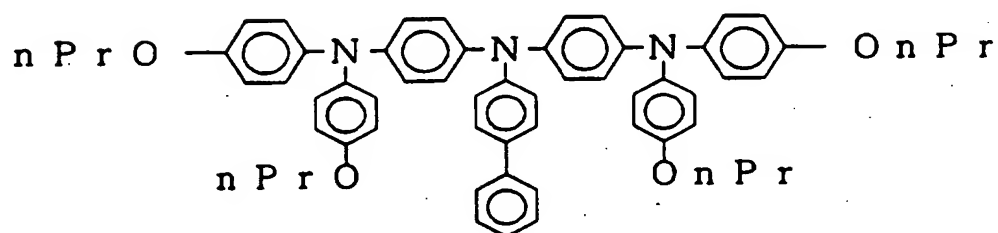
( 2 1 )



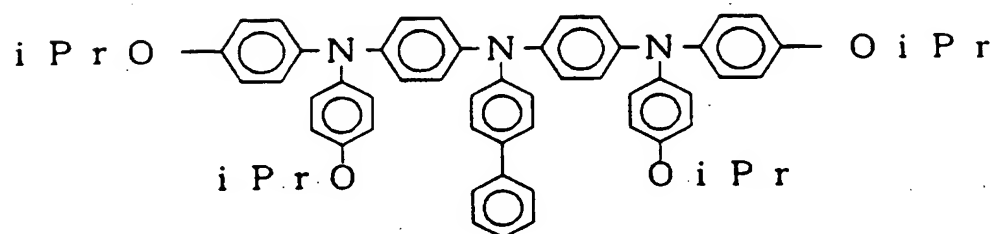
( 2 2 )



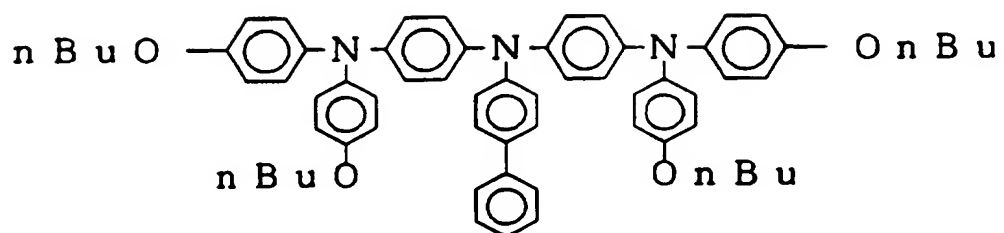
( 2 3 )



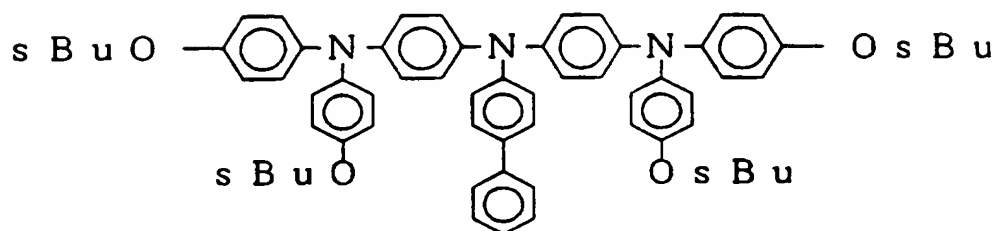
( 2 4 )



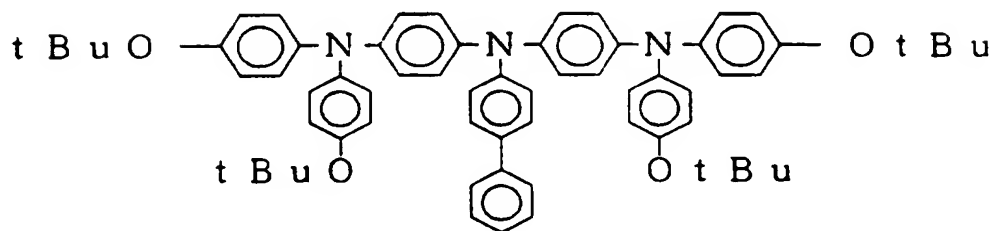
( 2 5 )



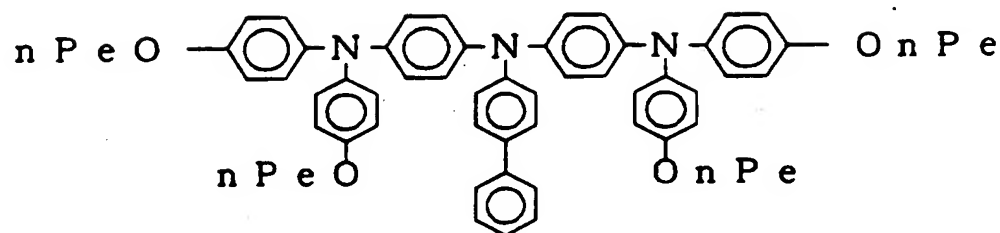
( 2 6 )



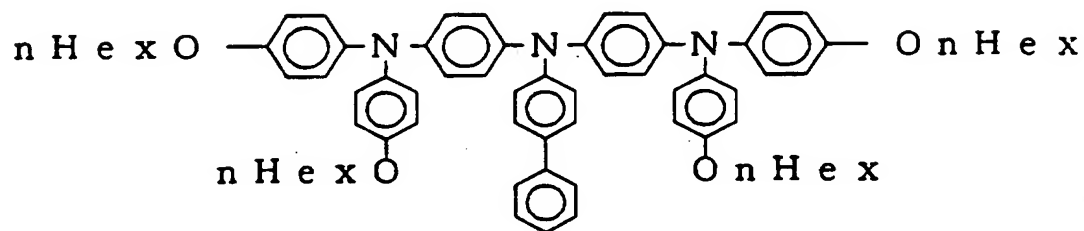
( 2 7 )



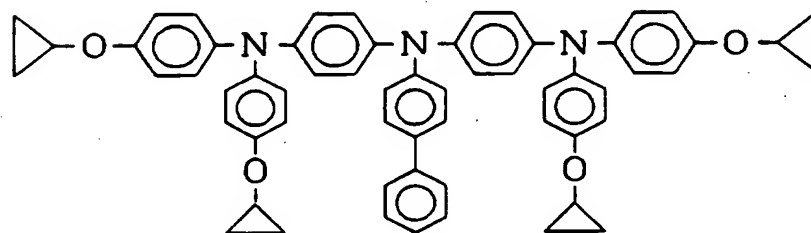
( 2 8 )



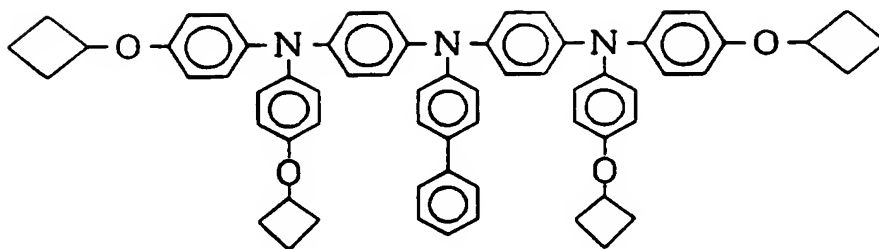
( 2 9 )



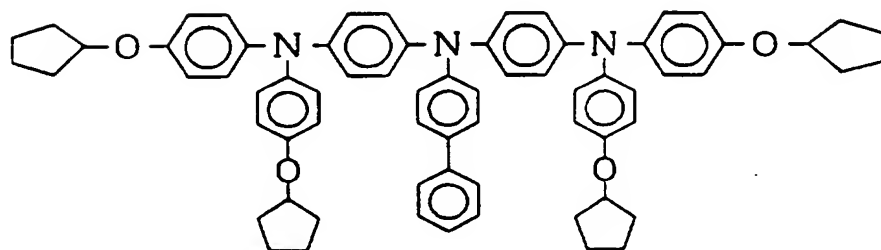
( 3 0 )



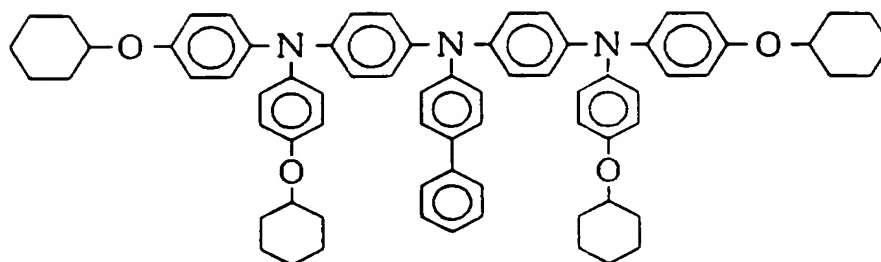
( 3 1 )



( 3 2 )

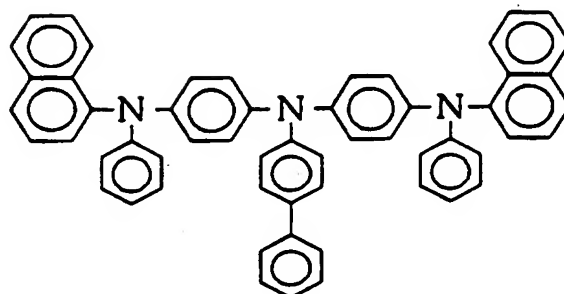


( 3 3 )

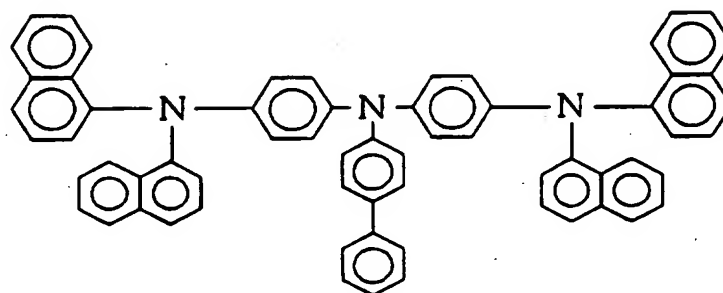




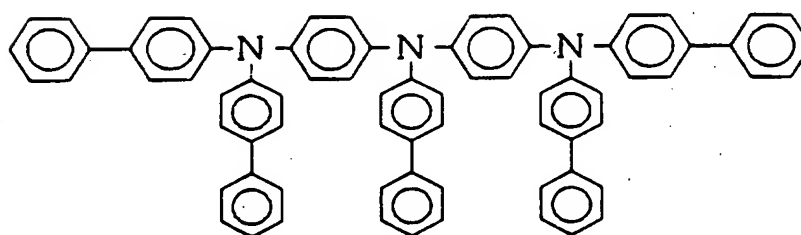
( 3 4 )



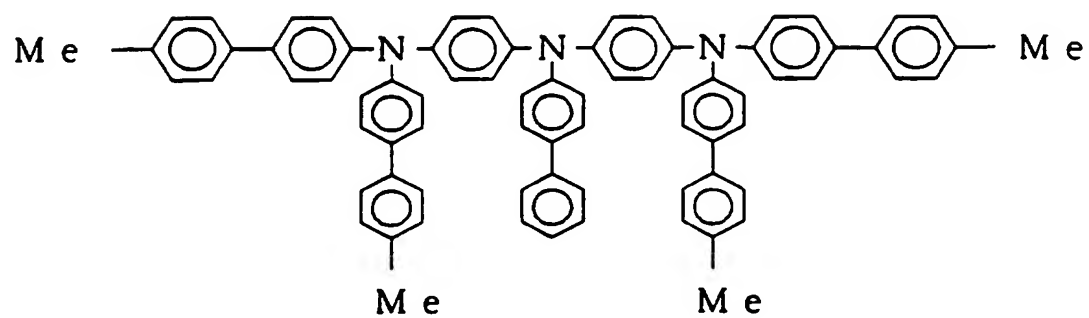
( 3 5 )



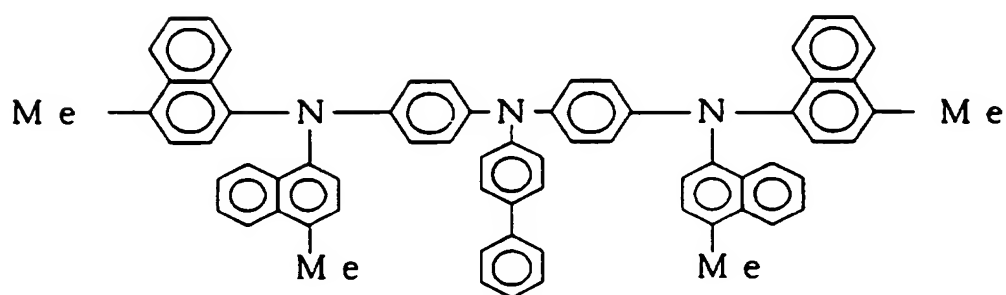
( 3 6 )



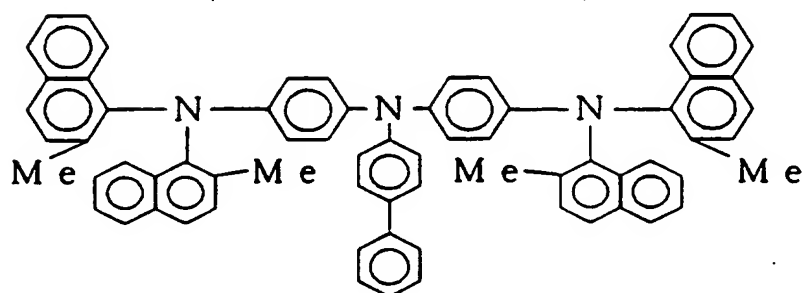
( 3 7 )



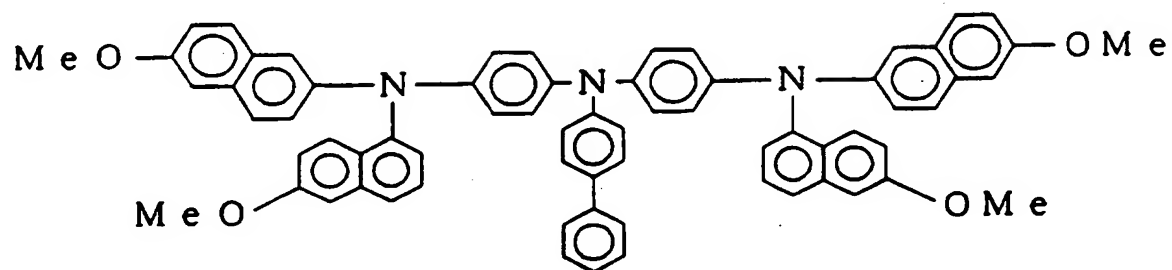
( 3 8 )



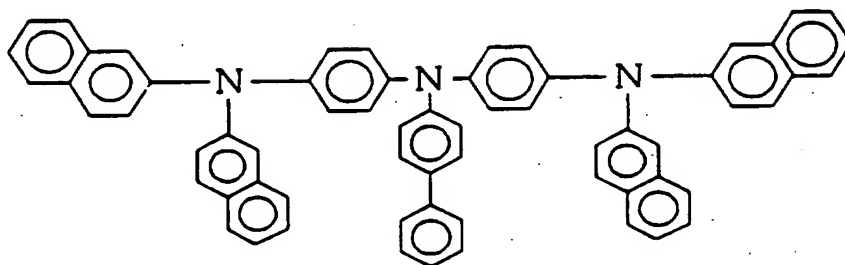
( 3 9 )



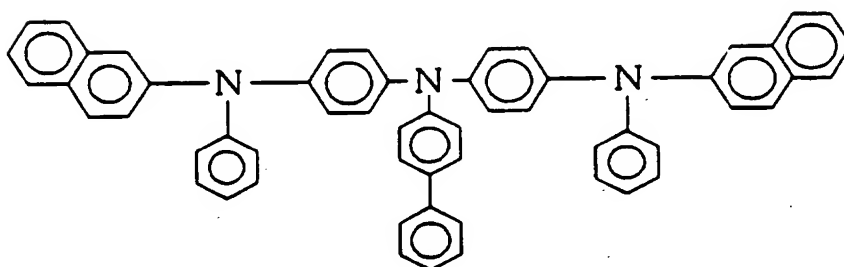
( 4 0 )



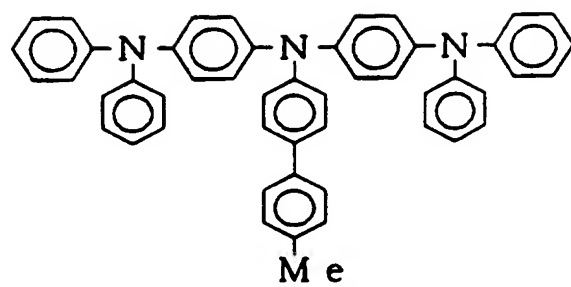
( 4 1 )



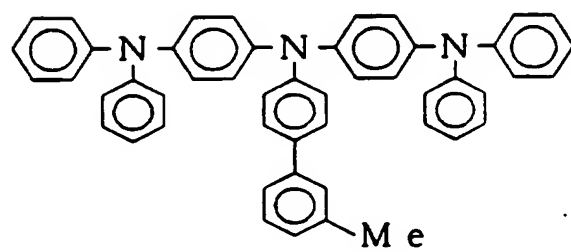
( 4 2 )



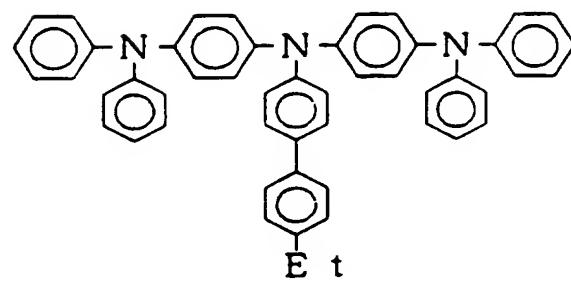
( 4 3 )



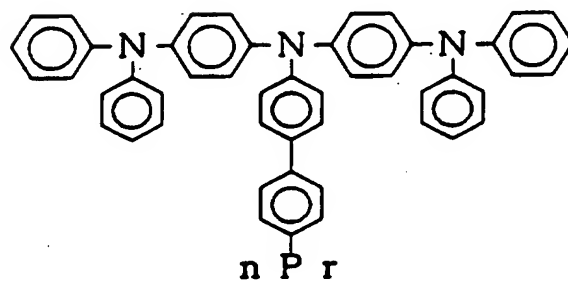
( 4 4 )



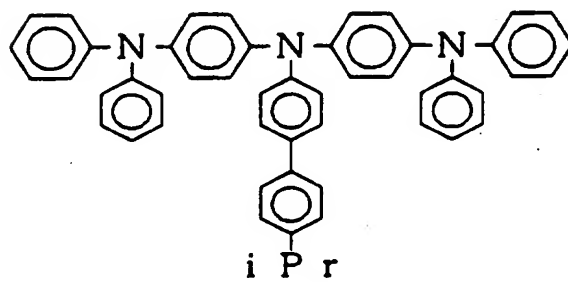
( 4 5 )



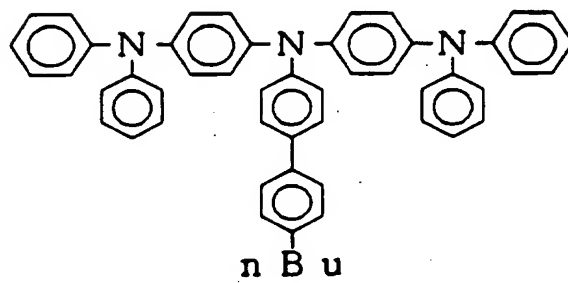
( 4 6 )



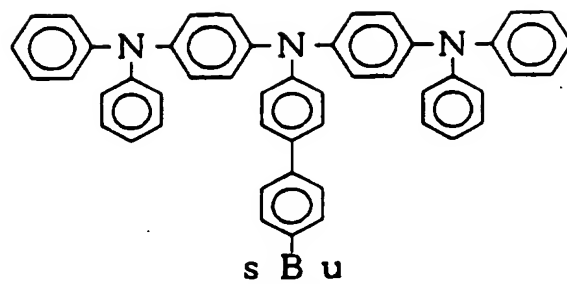
( 4 7 )



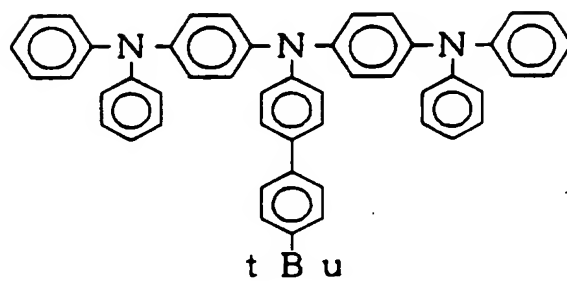
( 4 8 )



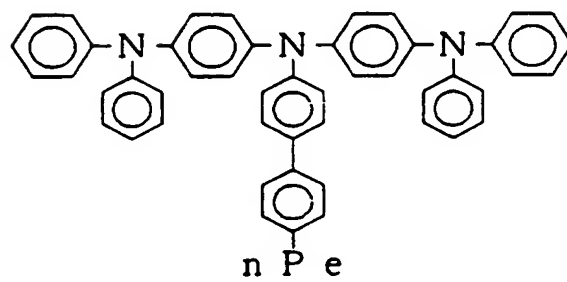
( 4 9 )



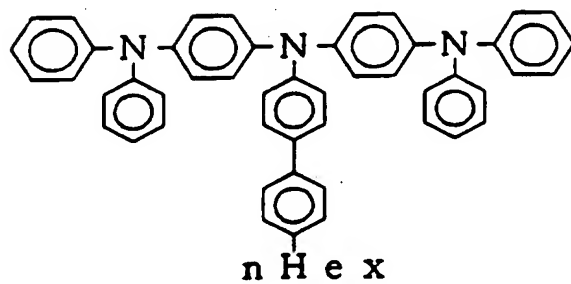
( 5 0 )



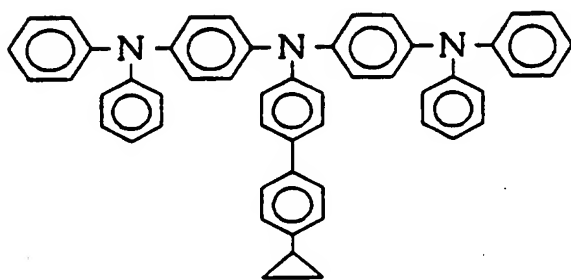
( 5 1 )



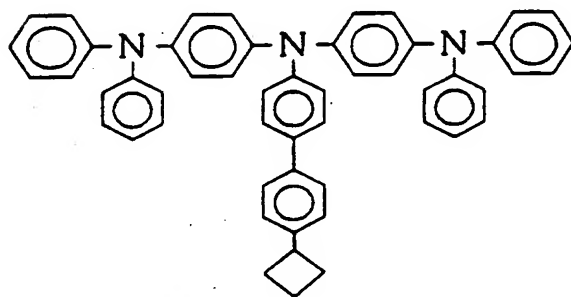
( 5 2 )



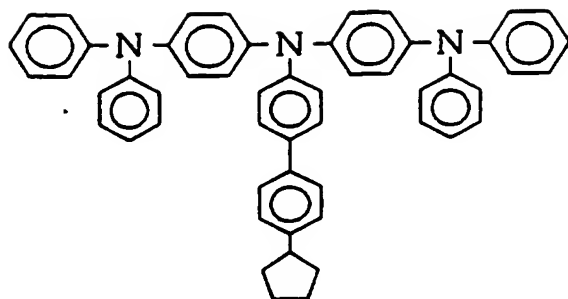
( 5 3 )



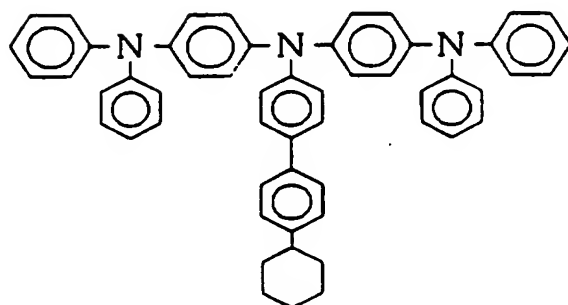
( 5 4 )



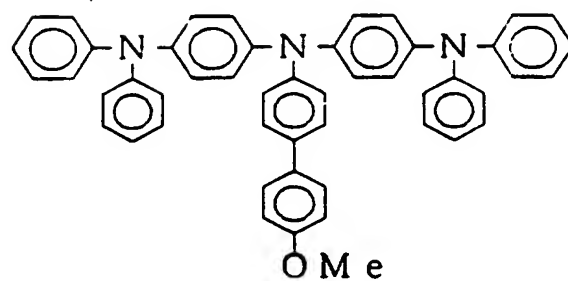
( 5 5 )



( 5 6 )

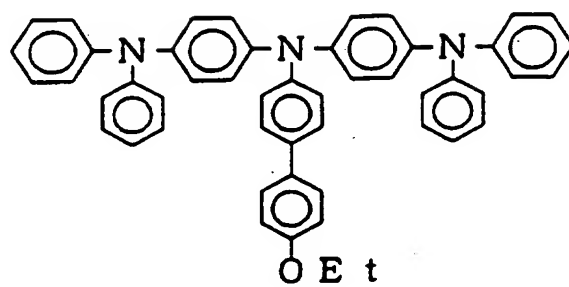


( 5 7 )

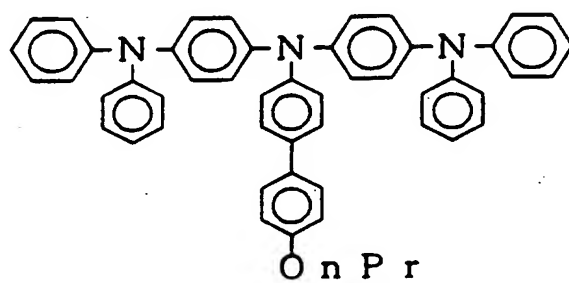




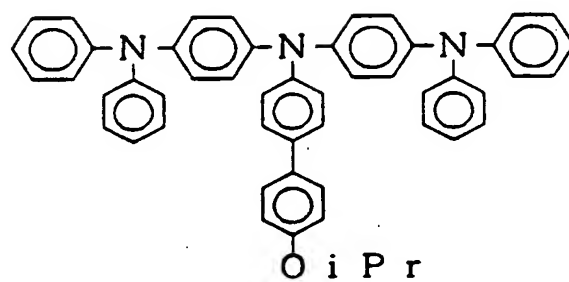
( 5 8 )



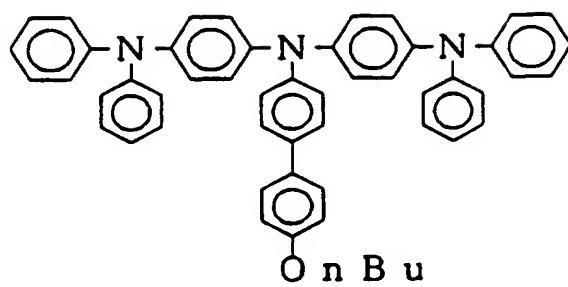
( 5 9 )



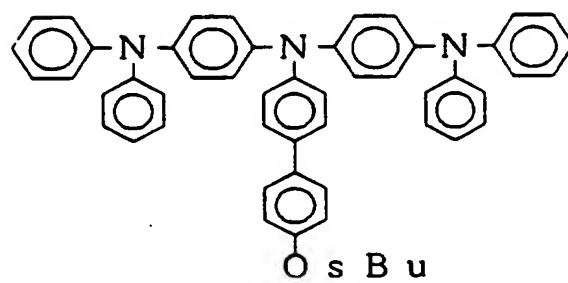
( 6 0 )



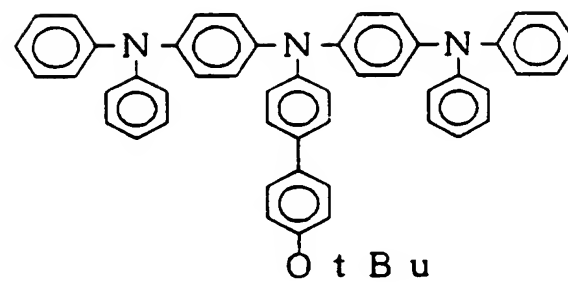
( 6 1 )



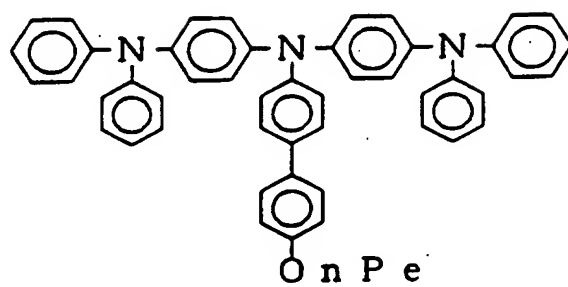
( 6 2 )



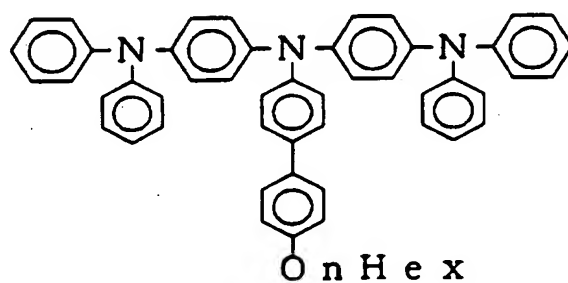
( 6 3 )



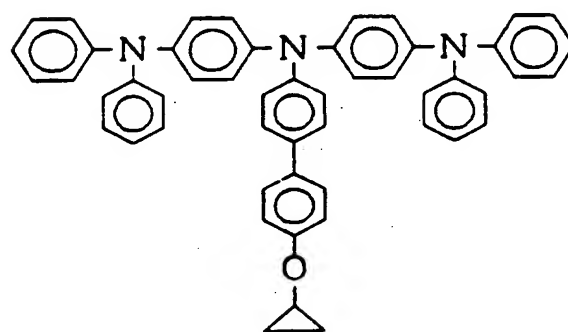
( 6 4 )



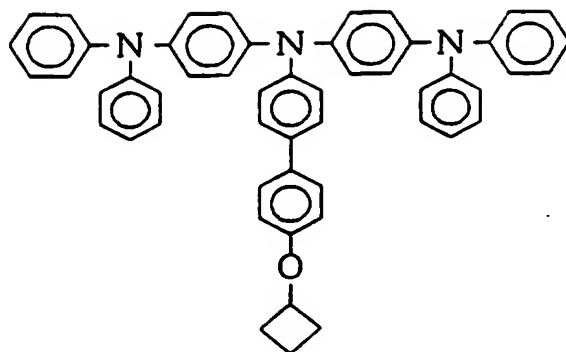
( 6 5 )



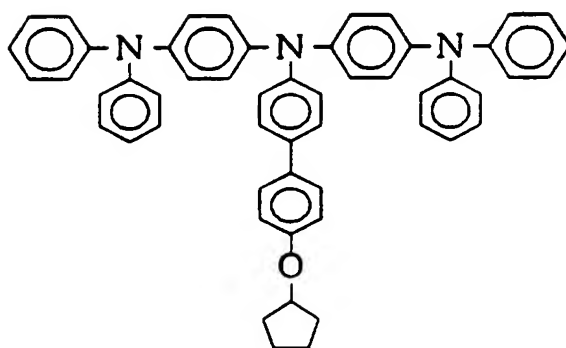
( 6 6 )



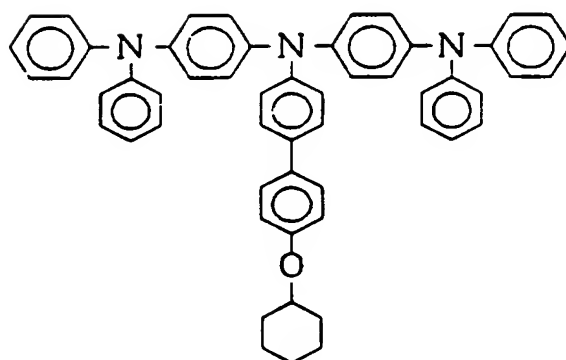
( 6 7 )



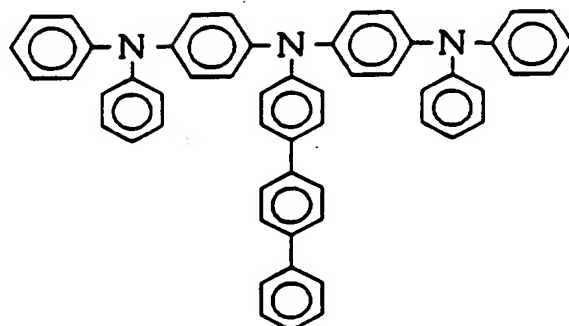
( 6 8 )



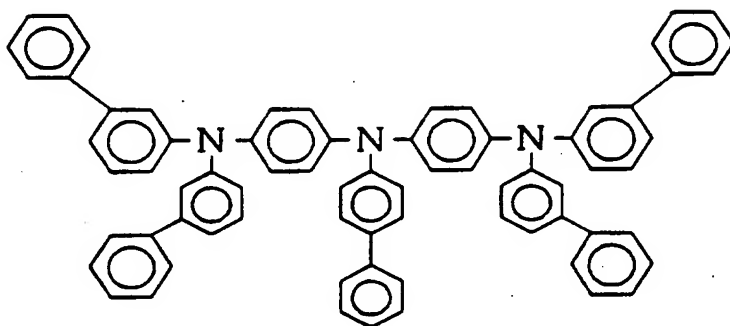
( 6 9 )



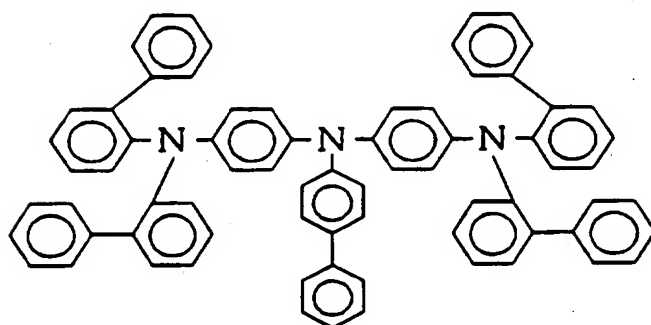
( 7 0 )



( 7 1 )



( 7 2 )



なお、上記の構造式において、Me : メチル基、Et : エチル基、  
 nPr : n-プロピル基、iPr : イソプロピル基、nBu : n-ブ  
 チル基、sBu : sec-ブチル基、tBu : tert-ブチル基、  
 nPe : n-ペンチル基、nHex : n-ヘキシル基である。

これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1 H I - 3 の製造

(1) アニソール 16.5 g (広島和光社製) と p-フルオロニトロベンゼン 50 g (広島和光社製) と銅粉 1 g と無水炭酸カリウム 48.9 g と DMF (ジメチルホルムアミド) 330 ml を 500 ml の三口フラスコに入れ、150℃で8時間反応した。

反応後冷却し、塩等を濾別し、濾液を水3リットルに投入し、結晶を40 g 濾取した。これを DMF 600 ml に溶解し、5% Pd-C 8 g を加え、H<sub>2</sub> ガスをバブリングして4時間常圧水添した。

反応終了後 Pd-C を濾別し、濾液を水4リットルに投入し、析出した結晶を濾取し、28 g の 4, 4'-ジアミノトリフェニルアミンを得た。

(2) 300 ミリリットルの三口フラスコに、上記(1)で得られた 4, 4'-ジアミノトリフェニルアミン 1.0 g, 3-ヨードトルエン (東京化成社製) 4.0 g, 無水炭酸カリウム 3 g 及び銅粉 (広島和光社製) 1 g を入れ、ジメチルスルホキシド (DMSO) 200 ミリリットルに溶解し、200℃で8時間攪拌して反応させた。

反応終了液をろ過し、母液を塩化メチレンで抽出し、ロータリエバポレーターで溶媒を留去し、残渣をシリカゲル (広島和光社製) を充填したカラムで、トルエンを展開溶媒として精製し、淡黄色粉末 0.78 g を得た。

このものは、NMR 及び FD-MS (フィールドディフュージョンマスペクトル) の測定により、4, 4'-ビス〔N, N-ジ(3-トリル)アミノ〕トリフェニルアミン (H I - 3) と同定した。

#### 実施例 2 H I - 16 の製造

ドアニソール（広島和光社製）4.0 gを用いた以外は、実施例1と同様に反応、精製して淡黄色粉末0.66 gを得た。

このものは、NMR及びFD-MSの測定より、4, 4'-ビス〔N, N-ジ（4-メトキシフェニル）アミノ〕トリフェニルアミン（HI-16）と同定した。

### 実施例3 HI-35の製造

（1） ビフェニル75 g（広島和光社製）とオルト過ヨウ素酸19.2 g（広島和光社製）とヨウ素64.3 gと酢酸230 mlと濃硫酸7.6 mlを500 mlの三つ口フラスコに入れ、70℃で2時間反応した。

反応後冷却し、メタノール1リットルに攪拌しながら注ぎ、析出した結晶を濾取し、アセトニトリル2リットルにて再結晶し、72 gの4-ヨードビフェニルを得た。

（2） 次いで、実施例1（2）において、3-ヨードトルエンの代わりに上記（1）で得られた4-ヨードビフェニル5.0 gを用いたこと以外は、実施例1と同様に反応、精製して淡黄色粉末0.34 gを得た。

このものは、NMR及びFD-MSの測定より、4, 4'-ビス〔N, N-ジ（ジフェノ-4-イル）アミノ〕トリフェニルアミン（HI-35）と同定した。

### 製造例1 HT-23の製造

実施例1（2）において、4, 4'-ジアミノトリフェニルアミンの代わりにN, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン2.0 gを用いた以外は、実施例1と同様に反応、精製し、白色粉末1.6 gを得た。

(3-トリル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン (HT-23) と同定した。

## 製造例 2 HT-39 の製造

(1) 上記実施例 3 (1) で得られた 4-ヨードビフェニル 20 g, 酢酸 150 ml の混合物を 80 °C に加熱し、ここへ発煙硝酸 40 ml を 75 °C ~ 90 °C で 2 時間かけて滴下した。同温で 1 時間攪拌後、50 °C 冷却し、メタノール 200 ml を加え、淡黄色の結晶を 11 g 濾取した。

これをアニソソ 1.6 g (広島和光社製), ニトロベンゼン 100 ml, 銅粉 1 g, 無水炭酸カリウム 10 g の混合物と 200 °C に加熱し、48 時間反応させた。不溶物を濾取し、濾液を減圧留去して、エタノール 200 ml で再結晶し、8 g の結晶を得た。

これを DMF 200 ml に溶解し、5% Pd-C を 2 g 加え、H<sub>2</sub> ガスをバブリングして 4 時間常圧水添した。

不溶物を濾別し、濾液を飽和食塩水 1 リットルに注入して析出した結晶をろ取し、トルエン 500 ml で再結晶し、5 g の 4, 4'-ビス (4-アミノフェニル) トリフェニルアミンを得た。

(2) 次いで、実施例 1 (2) において、4, 4'-ジアミノトリフェニルアミンの代わりに上記 (1) で得られた 4, 4'-ビス (4-アミノフェニル) トリフェニルアミン 1.0 g を用い、かつ 3-ヨードトルエンの代わりにヨードベンゼン (広島和光社製) 3.0 g を用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に反応、精製し、白色粉末 0.31 g を得た。

このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、4, 4'-ビス [4-(N, N'-ジフェニルアミノ) フェニル] トリフェニルアミン



### 製造例 3 D P V B i の製造

(1) 4, 4'-ジメチルビフェニル 1.0 g (アルドリッチ社製), N-ブロモスクシンイミド 2.0 g (広島和光社製) 及び過酸化ベンゾイル 0.9 g (広島和光社製) を四塩化炭素 150 ml に入れ、攪拌しながら 90℃, 2 時間反応させた。

反応物を冷却後、析出した結晶をメタノール 100 ml で洗浄し、13.2 g の 4, 4'-ジブロモメチルービフェニルを得た。

(2) 300 ミリリットルの三つ口フラスコに、上記 (1) で得られた 4, 4'-ジブロモメチルービフェニル 1.0 g, ベンゾフェノン (東京化成社製) 3.0 g 及びカリウム t-ブトキシド (広島和光社製) 0.50 g を入れ、DMSO 150 ミリリットルに溶解し、室温で 12 時間攪拌し、反応させた。

反応終了液をトルエンで抽出し、ロータリエバポレーターで溶媒を留去し、残渣をシリカゲル (広島和光社製) を充填したカラムで、トルエンを展開溶媒として精製し、白色粉末 1.1 g を得た。

このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニル-1-ビニル)-1, 1'-ビフェニル (D P V B i) と同定した。

### 製造例 4 M T D A T A の製造

実施例 1 (2) において、3-ヨードトルエンの代わりに 4, 4', 4''-トリヨードトリフェニルアミン 1.0 g を用い、かつ 4, 4'-ジアミノトリフェニルアミンの代わりに N-(3-トリル)-N-フェニルアミン (アルドリッチ社製) 1.0 g を用いた以外は、実施例 1 (2) と同様に反応、精製し、淡黄色粉末 0.30 g を得た。

このものは、NMR 及び FD-MS の測定より、4, 4', 4''-

ミン (MTDATA) と同定した。

#### 製造例 5 TA-1 の製造

300 ミリリットルの三つ口フラスコに、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (関東化学社製) 2.0 g, 4-フルオロニトロベンゼン (広島和光社製) 50 ミリリットル及び無水炭酸カリウム 5 g 及び銅粉 1 g を入れ、200 °C で 8 時間攪拌して反応させた。

反応終了液をろ過し、母液を塩化メチレンで抽出して溶媒を留去した。残渣をシリカゲル (広島和光社製) を充填したカラムで、トルエンを展開溶媒として精製した。

次いで、これをジメチルホルムアミド (DMF) 100 ミリリットルに溶解し、5 wt % Pd-C 10 g を入れ、水素ガス気流下で 8 時間反応させた。これをろ過し、溶媒を減圧下で留去して、得られた残渣をヨードベンゼン (広島和光社製) 100 ミリリットルに溶解し、無水炭酸カリウム 10g 及び銅粉 1 g を加え、200 °C で 8 時間反応させた。

反応終了後をろ過し、母液を塩化メチレンで抽出したのち、溶媒をロータリエバポレーターで留去した。得られた残渣をシリカゲルを充填したカラムで、トルエンを展開溶媒として精製して、黄色粉末 0.24 g を得た。

このものは、NMR 及び FD-MS の測定から、N, N'-ビス〔4-(N, N'-ジフェニルアミノ)フェニル〕-N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン (TA-1) と同定した。

#### 実施例 4

25 mm × 75 mm × 1.1 mm サイズのガラス基板上に ITO 電極を 100 nm の厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをイ

浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。

この透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術（株）製〕の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートに実施例1で得られたHI-3を入れ、別のモリブデン製抵抗加熱ボートに製造例1で得られたHT-23を入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ボートに製造例3で得られたDPVBiを入れ、真空チャンバー内を $1 \times 10^{-3}$  Paまで減圧した。そして、それぞれのボートを加熱して、まずHI-3を60 nm、次いでHT-23を20 nm、DPVBiを40 nmの厚さで基板上に堆積積層させた。

次に、一旦常圧に戻し、別のモリブデン製抵抗加熱ボートにトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq，同仁化学研究所社製）を入れ、さらに別のモリブデン製ボートにマグネシウムリボンを、タングステン製バスケットに銀を入れた。その後、真空槽を $2 \times 10^{-4}$  Paまで減圧して、まずAlqの入ったボートを通電加熱して、AlqをDPVBiの上に20 nmの厚さで堆積させた。次に、マグネシウムと銀を重量比10：1の割合で蒸発させ、マグネシウムと銀の合金陰電極を200 nmの厚さで形成し、有機電界発光素子を作製した。

この素子のITO電極を正、マグネシウム-銀合金陰電極を負にし、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧8 Vで電流密度： $1.6 \text{ mA/cm}^2$ ，輝度： $30 \text{ cd/m}^2$ ，発光効率： $0.74 \text{ ルーメン/W}$ であり、高効率であった。

#### 実施例 5

実施例4において、HI-3の代わりに実施例2で得られたHI-16を用いた以外は、実施例4と同様にして有機電界発光素子を作製

この素子のITO電極を正、マグネシウム－銀合金陰電極を負にして、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧8Vで電流密度： $2.0\text{ mA/cm}^2$ ，輝度： $55\text{ cd/m}^2$ ，発光効率： $1.1\text{ ルーメン/W}$ であり、高効率であった。

#### 実施例 6

実施例 4 において、HI-3 の代わりに実施例 3 で得られたHI-35を用いた以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子のITO電極を正、マグネシウム－銀合金陰電極を負にして、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧8Vで電流密度： $1.8\text{ mA/cm}^2$ ，輝度： $40\text{ cd/m}^2$ ，発光効率： $0.87\text{ ルーメン/W}$ であり、高効率であった。

#### 実施例 7

実施例 4 において、HT-23 の代わりに製造例 2 で得られたHT-39を用いた以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子のITO電極を正、マグネシウム－銀合金陰電極を負にして、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧8Vで電流密度： $2.1\text{ mA/cm}^2$ ，輝度： $38\text{ cd/m}^2$ ，発光効率： $0.71\text{ ルーメン/W}$ であり、高効率であった。

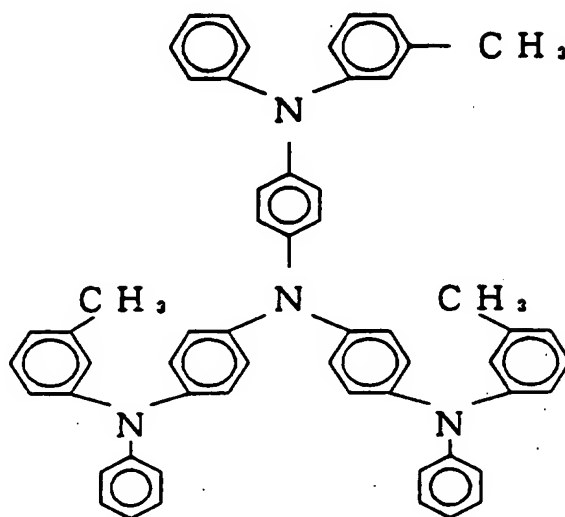
#### 比較例 1

実施例 4 において、HI-3 の代わりに製造例 4 で得られたMTDA TAを用いた以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子のITO電極を正、マグネシウム－銀合金陰電極を負にし

度： $2.1 \text{ mA/cm}^2$ ，輝度： $20 \text{ cd/m}^2$ ，発光効率： $0.37 \text{ ルーメン/W}$ であり、低効率であった。

#### MTDATA



#### 比較例 2

実施例 4 において、HT-23 を積層しなかったこと以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子のITO電極を正、マグネシウム-銀合金陰電極を負にして、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧  $8 \text{ V}$  で電流密度： $7.0 \text{ mA/cm}^2$ ，輝度： $6.0 \text{ cd/m}^2$ ，発光効率： $0.03 \text{ ルーメン/W}$ であり、低効率であった。

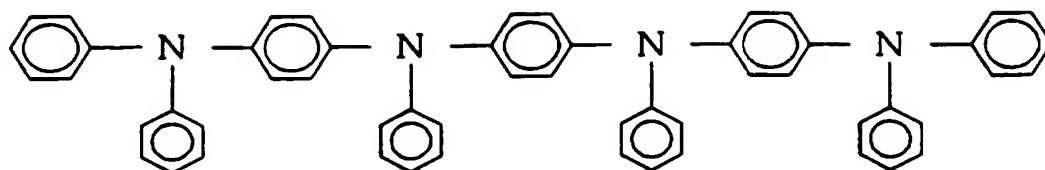
#### 比較例 3

実施例 4 において、HI-3 の代わりに製造例 5 で得られたTA-1 を用いた以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子のITO電極を正、マグネシウム-銀合金陰電極を負にし、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧  $8 \text{ V}$  で電流密度：

ン/Wであり、低効率であった。

TA-1 :

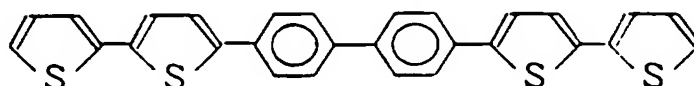


#### 比較例 4

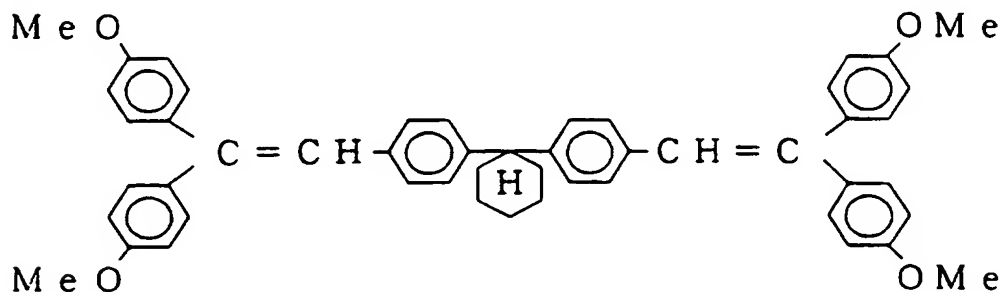
実施例 4 において、HI-3 の代わりに BTBIT を使い、HT-23 の代わりに DMOVCH を用いた以外は、実施例 4 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

この素子の ITO 電極を正、マグネシウム-銀合金陰電極を負にし、電圧を印加して素子を発光させたところ、印加電圧 8 V で電流密度：1.9 mA/cm<sup>2</sup>，輝度：17 cd/m<sup>2</sup>，発光効率：0.35 ルーメン/Wであり、低効率であった。

BTBIT :



DMOVCH :



#### 実施例 8

アルミニウム基板上に、0.1 μm 厚のメトキシメチル化ナイロン

形成し、このアンダーコート層上にA型チタニルフタロシアニンとポリビニルブチラール〔積水化学（株）製、商品名：BX-1〕を含む0.1  $\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成した。さらに、その上に実施例1で得られたHI-3及び製造例1で得られたHT-23を、実施例4と同様の真空蒸着法によって、それぞれ60 nm及び20 nmの厚さで正孔注入性薄膜を形成させた。

この膜の電子写真特性の評価を、川口電気社製静電記録試験装置を用い、次のようにして行った。すなわち、-6 kVのコロナ放電で帯電させたのち、3秒間暗減衰させ、5ルクスの白色光を5秒間照射して、その表面電位が1/2になるまでの時間（秒）を求めた。その結果、半減露光量は0.4ルクス秒であった。

このように、本発明の有機薄膜は極めて良好な電子写真特性を有していた。

以上の結果、従来技術に基づく構成である比較例1～4の有機電界発光素子の発光効率 $0.03 \sim 0.37$ ルーメン/Wといずれも低いのに対し、本発明の構成に基づく有機電界発光素子は、実施例4～7に示されるように、発光効率が $0.71 \sim 1.1$ ルーメン/Wと著しく向上している。また、実施例8から明らかなように、本発明の有機薄膜は、優れた正孔の注入及び輸送性を有している。

#### 実施例9 化合物（3）の製造

（1）4, 4'-ジアミノ-4''-フェニルトリフェニルアミン（化合物A）の合成

4-アミノビフェニル（アルドリッチ社製）25 gと4-フルオロニトロベンゼン（広島和光社製）62.6 gと銅粉（広島和光社製）0.94 gと無水炭酸カリウム（広島和光社製）40.8 gとジメチルホル

ムアミド（DMF、広島和光社製）280ミリリットルを500ミリリットルのナスフラスコに仕込み、アルゴン気流下、オイルバスにて160℃に加熱し、この温度で72時間反応させた。反応終了後、不溶分をろ別したのち、DMFを減圧下で留去した。残渣にメタノール1.5リットルを加え、60℃に加熱攪拌したのち、結晶をろ取し、この操作を計4回繰り返して4, 4'-ジニトロ-4"-フェニルトリフェニルアミン33.8gを得た。

次いで、これとDMF500ミリリットルと5重量% Pd-C（広島和光社製）6.8gを1リットルのナスフラスコに仕込み常圧にて水素ガスを吹き込み、室温で水添反応を行った。反応終了後、触媒をろ別したのち反応液を水1.5リットル中に注ぎ、析出した結晶をろ取した。この結晶を酢酸エチル1リットルで抽出し、水洗後、無水硫酸マグネシウム（広島和光社製）で脱水したのち、溶媒を留去して、目的物である4, 4'-ジアミノ-4"-フェニルトリフェニルアミン（化合物A）25gを得た。

## （2） 化合物（3）の合成

上記（1）で得られた4, 4'-ジアミノ-4"-フェニルトリフェニルアミン（化合物A）5.01gと3-ヨードトルエン（広島和光社製）25ミリリットルと無水炭酸カリウム16gと銅粉6gとジメチルスルホキシド（DMSO、広島和光社製）200ミリリットルを500ミリリットルのナスフラスコに仕込み、アルゴン気流下、180℃で6時間反応させた。反応終了後、不溶分をろ別したのち、塩化メチレン1リットルで抽出し、水洗後無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒を留去した。次いで、これを、活性アルミナ（広島和光社製）を充填したカラムを用いて精製し、淡黄色粉末6.5gを得た。

このものは、フィールドディフュージョンマススペクトル（FD-



り、4, 4'-ビス〔N, N-ジー(3-トリル)アミノ〕-4"-フェニルトリフェニルアミンと同定された。収率63% (対化合物A)、融点180~181℃であった。

<sup>1</sup>H-NMRの全体チャートを第1図に、部分詳細チャートを第2図に示す。

また、この化合物について、FD-MSを測定したところ、C<sub>52</sub>H<sub>45</sub>N<sub>3</sub> = 711に対し、m/z = 711の主ピークが得られた。

#### 実施例10 化合物(20)の製造

実施例9(2)において、3-ヨードトルエンの代わりに4-ヨードアニソール(広島和光社製)25ミリリットルを用いた以外は、実施例9と同様にして、4, 4'-ビス〔N, N-ジー(4-アニソール)アミノ〕-4"-フェニルトリフェニルアミン5.75gを得た。収率52% (対化合物A)、融点201℃であった。

この化合物の<sup>1</sup>H-NMR測定結果を以下に示す。

DMSO-d<sub>6</sub> : δ7.63~7.55 (dd, 4H), 7.44~7.40 (t, 2H), 7.32~7.28 (t, 1H), 7.09~7.06 (d, 2H), 7.04~6.94 (dd, 8H), 6.81~6.40 (dd, 16H), 3.72 (s, 12H) ppm

#### 実施例11 化合物(36)の製造

実施例9(2)において、3-ヨードトルエンの代わりに実施例3(1)で得られた4-ヨードビフェニル35gを用いた以外は、実施例9と同様にして、4, 4'-ビス〔N, N-ジー(ビフェニル)アミノ〕-4"-フェニルトリフェニルアミン4.65gを得た。収率34% (対化合物A)、融点277℃であった。

このものの<sup>1</sup>H-NMR測定結果を以下に示す。

9 (t, 10 H), 7.32~7.27 (t, 5 H), 7.09~7.06 (d, 10 H), 7.04~6.94 (dd, 8 H) ppm

#### 実施例 12 化合物 (43) の製造

(1) 4, 4'-ジアミノ-4''-(4-トリル)-トリフェニルアミン (化合物 B) の合成

フェニルトルエン 100 g (アルドリッチ社製), 酢酸 1 リットルの混合物を 80 °C に加熱し、ここへ発煙硝酸 200 ml を 75~90 °C で 2 時間かけて滴下した。同温で 1 時間攪拌後、50 °C まで水冷し、メタノール 1 リットルを加え、結晶 47 g を得た。これを DMF 1 リットルに溶解し、5% Pd-C 10 g を加え、H<sub>2</sub> ガスをバブリングして 6 時間常圧水添した。

不溶物を濾別し、濾液を飽和食塩水 3 リットルに注入して、析出した結晶を濾取し、トルエンで 500 ml で再結晶し、37 g の 4'-メチル-4-アミノビフェニルを得た。

次いで、実施例 9 (1) において、4-アミノビフェニルの代わりに上記で得られた 4'-メチル-4-アミノビフェニル 25 g を用いた以外は、実施例 9 (1) と同様にして、4, 4'-ジアミノ-4''-(4-トリル)-トリフェニルアミン (化合物 B) 22 g を得た。

#### (2) 化合物 (43) の合成

実施例 9 (2) において、化合物 A の代わりに化合物 B 5.00 g を用い、かつ 3-ヨードトルエンの代わりにヨードベンゼン (広島和光社製) 25 ミリリットルを用いた以外は、実施例 1 (2) と同様にして、4, 4'-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) -4''-(4-トリル)-トリフェニルアミン 6.24 g を得た。収率 68% (対化合物 B)、融点 171 °C であった。

DMSO-d<sub>6</sub> : δ 7.63~7.55 (dd, 4H), 7.53~6.81 (m, 20H), 7.11~7.03 (dd, 4H), 7.04~6.94 (dd, 8H), 2.28 (s, 3H) ppm

### 実施例 13 化合物 (57) の製造

(1) 4, 4'-ジアミノ-4''-(4-アニシル)-トリフェニルアミン (化合物 C) の合成

4-フェニルアニソール 100g (アルドリッチ社製), 酢酸 1 リットルの混合物を 80℃ に加熱し、ここへ発煙硝酸 200ml を 75~90℃ で 2 時間かけて滴下した。同温で 1 時間攪拌後、50℃ 迄水冷し、メタノール 1 リットルを加え、結晶 51g を得た。

これを DMF 1 リットルに溶解し、5% Pd-C 10g を加え、H<sub>2</sub> ガスをバブリングして 6 時間常圧水添した。

不溶物を濾別し、濾液を飽和食塩水 3 リットルに注入して、析出した結晶を濾取し、トルエン 500ml で再結晶し、41g の 4'-メトキシ-4-アミノビフェニルを得た。

次いで、実施例 9 (1) において、4-アミノビフェニルの代わりに上記で得られた 4'-メトキシ-4-アミノビフェニル 25g を用いた以外は、実施例 9 (1) と同様にして、4, 4'-ジアミノ-4''-(4-アニシル)-トリフェニルアミン (化合物 C) 23g を得た。

### (2) 化合物 (57) の合成

実施例 9 (2) において、化合物 A の代わりに化合物 C 5.00g を用い、かつ 3-ヨードトルエンの代わりにヨードベンゼン 25 ミリリットルを用いた以外は、実施例 9 (2) と同様にして、4, 4'-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) -4''-(4-アニシル)-トリフ

7℃であった。

このものの  $^1\text{H}$ -NMR 測定結果を以下に示す。

DMSO- $d_6$  :  $\delta$  7.62~7.55 (dd, 4H), 7.53~6.80 (m, 20H), 7.12~7.02 (dd, 4H), 7.03~6.94 (dd, 8H), 3.70 (s, 3H) ppm

#### 実施例 14 化合物 (70) の製造

(1) 4, 4'-ジアミノ-4''-ビフェニルトリフェニルアミン (化合物 D) の合成

実施例 9 (1) において、4-アミノビフェニルの代わりに4-アミノターフェニル (東京化成社製) 25 g を用いた以外は、実施例 9 (1) と同様にして、4, 4'-ジアミノ-4''-ビフェニルトリフェニルアミン (化合物 D) 14 g を得た。

(2) 化合物 (70) の製造

実施例 9 (2) において、化合物 A の代わりに化合物 D 5.00 g を用い、かつ 3-ヨードトルエンの代わりにヨードベンゼン 25 ミリリットルを用いた以外は、実施例 9 (2) と同様にして、4, 4'-ビス (N, N-ジフェニルアミノ) -4''-ビフェニルトリフェニルアミン 3.21 g を得た。収率 38% (対化合物 D), 融点 178℃であった。

このものの  $^1\text{H}$ -NMR 測定結果を以下に示す。

DMSO- $d_6$  :  $\delta$  7.62~7.55 (dd, 4H), 7.52~6.81 (m, 20H), 7.42~7.38 (t, 2H), 7.31~7.27 (t, 1H), 7.08~7.00 (dd, 4H), 7.09~7.06 (dd, 4H), 7.04~6.94 (dd, 8H) ppm

#### 実施例 15 化合物 (3) を用いた有機 EL 素子の作製

(インジウムチンオキシド)電極を100nmの厚さに成膜したものを透明支持基板とした。これをイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄したのち、純水で5分間洗浄し、最後に再びイソプロピルアルコールで5分間超音波洗浄した。

次に、この透明支持基板を市販の真空蒸着装置〔日本真空技術(株)製〕の基板ホルダーに固定し、5個のモリブテン製抵抗加熱ポートそれぞれに、化合物(3)500mg、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)200mg、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVB*i*)200mg、4,4'-ビス[2-{4-(N,N'-ジフェニルアミノ)フェニル}ビニル]ビフェニル(DPAVB*i*)200mg及びトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)100mgを入れた。

真空チャンバー内を $1 \times 10^{-4}$ Paまで減圧したのち、まず化合物(3)入りのポートを加熱して化合物(3)を基板上に堆積させ、膜厚60nmの正孔注入層を成膜した。次いで、TPD入りのポートを加熱し、TPDを蒸発させて、膜厚40nmの正孔輸送層を成膜した。次に、DPVB*i*入りのポートとDPAVB*i*入りのポートを同時に加熱蒸発させて、正孔輸送層上に、混合発光層として40nm積層蒸着した〔混合比は、DPVB*i*:DPAVB*i*=40:1(重量比)〕。最後に、Alq入りのポートを加熱してAlqを発光層上に堆積させ、膜厚20nmの電子注入層を成膜した。

次に、これを真空槽から取り出し、上記電子注入層の上にステンレススチール製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。タングステン製バスケットに銀ワイヤー0.5gを入れ、別のモリブテン製

$10^{-4}$  Pa まで減圧して、マグネシウムを  $1.8 \text{ nm/s}$  の蒸着速度及び銀を  $0.1 \text{ nm/s}$  の蒸着速度で同時蒸着して、マグネシウム：銀混合電極を作製した。

得られた素子に、ITO 電極を陽極、マグネシウム：銀混合電極を陰極として、8 V の電圧を印加し、発光テストを行ったところ、青色の均一発光が得られた。初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度  $3.9 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度  $170 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $1.71 \text{ lumen/W}$  であった。また、初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命（輝度が半減するまでの時間）は 1500 時間であった。

#### 比較例 5

実施例 15 において、正孔注入層に化合物 (3) の代わりに 4, 4', 4''-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン (MTDATA、特開平 4-308688 号公報記載のもの) を用いた以外は、実施例 15 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

得られた素子について、実施例 15 と同様に発光テストを行ったところ、青色の均一発光が得られた。初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度  $4.0 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度  $140 \text{ cd/m}^2$ 、発光効果  $1.37 \text{ lumen/W}$  であった。また、初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命は 800 時間であり、この素子は、実施例 15 のものに比べて明らかに寿命が劣っていた。

#### 実施例 16

実施例 15 において、化合物 (3) の代わりに化合物 (20) を用いた以外は、実施例 15 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度  $4.2 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度  $172 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $1.61 \text{ ルーメン/W}$  であった。また、初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命は 1300 時間であった。

#### 実施例 17

実施例 15 において、化合物 (3) の代わりに化合物 (36) を用いた以外は、実施例 15 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この素子について、実施例 15 と同様に発光テストを行ったところ、初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度  $4.0 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度  $168 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $1.65 \text{ ルーメン/W}$  であった。また、初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命は 1400 時間であった。

#### 実施例 18

実施例 15 において、化合物 (3) の代わりに化合物 (43) を用いた以外は、実施例 15 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この素子について、実施例 15 と同様に発光テストを行ったところ、初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度  $4.0 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度  $170 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $1.71 \text{ ルーメン/W}$  であった。また、初期輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命は 1500 時間であった。

#### 実施例 19

実施例 15 において、化合物 (3) の代わりに化合物 (57) を用いた以外は、実施例 15 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この素子について、実施例 15 と同様に発光テストを行ったところ、初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度  $4.1 \text{ mA/cm}^2$ 、輝度  $167$

100 cd/m<sup>2</sup> で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命は1400時間であった。

#### 実施例 20

実施例 15 において、化合物 (3) の代わりに化合物 (70) を用いた以外は、実施例 15 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

この素子について、実施例 15 と同様に発光テストを行ったところ、初期性能は、印加電圧 8 V で電流密度 3.9 mA/cm<sup>2</sup>、輝度 157 cd/m<sup>2</sup>、発光効率 1.58 ルーメン/W であった。また、初期輝度 100 cd/m<sup>2</sup> で乾燥窒素中において定電流連続駆動したところ、半減寿命は 1300 時間であった。

#### 産業上の利用可能性

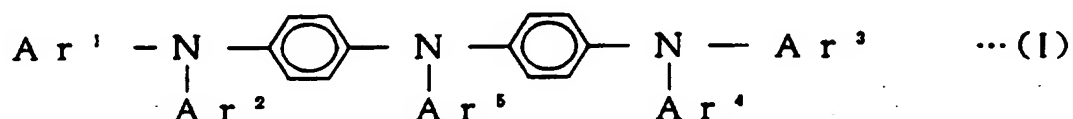
以上の如く、本発明の有機電界発光素子は、長期間保存しても絶縁破壊のおそれが少ない上、発光効率が著しく高く、各種表示装置における発光素子として好適に用いられる。

また、本発明の有機薄膜は正孔注入・輸送性に極めて優れており、有機電界発光素子をはじめ、その他の有機デバイスや電子写真感光体などに好適に用いられる。

さらに、本発明のトリアミン化合物は、新規な化合物であって、有機 EL 素子に用いた場合、長時間連続駆動させても優れた発光安定性を示す長寿命の素子を与えることができる。



1. 正孔輸送帯域層及び発光帯域層を少なくとも含む有機化合物層と、この有機化合物層を挟持する一対の電極とを備えた有機電界発光素子において、上記正孔輸送帯域層が少なくとも正孔注入層と正孔輸送層とからなり、かつ該正孔注入層が、一般式 (I)

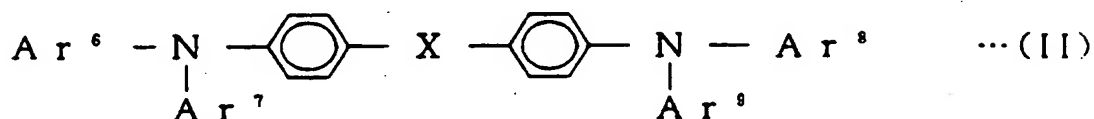


〔式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数 6～18 のアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。〕

で表される化合物を含有するものであって、陽極と接していることを特徴とする有機電界発光素子。

2. 前記一般式 (I) において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$  が、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された炭素数 6～18 のアリール基である化合物を含有する請求項 1 記載の有機電界発光素子。

3. 正孔輸送層が、一般式 (II)



〔式中、X は単結合、メチレン基、フェニレン基、ビフェニレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$  又は



で表される基を示す。Ar<sup>6</sup> ~ Ar<sup>10</sup>は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数6 ~ 18のアリール基を示し、それらはたがいに同一でも異なっているいてもよい。]

で表される化合物を含有するものである請求項1記載の有機電界発光素子。

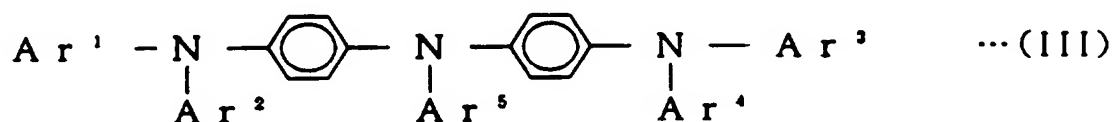
4. 前記一般式(II)において、Ar<sup>6</sup> ~ Ar<sup>10</sup>が、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された炭素数6 ~ 18のアリール基である化合物を含有する請求項3記載の有機電界発光素子。

5. 正孔注入層及び正孔輸送層の厚さが、それぞれ5 nm ~ 5 μmである請求項1記載の有機電界発光素子。

6. 正孔注入層及び正孔輸送層の厚さが、それぞれ5 nm ~ 5 μmである請求項3記載の有機電界発光素子。

7. 前記一般式(I)で表される化合物を含有する厚さ5 nm ~ 5 μmの層と、一般式(II)で表される化合物を含有する厚さ5 nm ~ 5 μmの層との二層からなる有機薄膜。

8. 一般式(III)

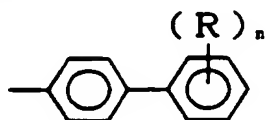


[式中、Ar<sup>1</sup> ~ Ar<sup>4</sup>は、それぞれ無置換又はアルキル基、アルコキシ基、ビニル基若しくはスチリル基で置換された核炭素数6 ~ 18

$Ar^5$  は無置換又は置換されたビフェニル基を示す。]

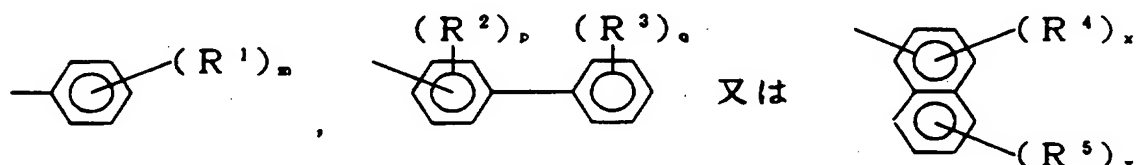
で表されるトリアミン化合物。

9. 前記一般式 (III) において、 $Ar^5$  が、



[式中、Rは水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又はフェニル基を示す。nは0～5の整数を示し、Rが複数ある場合、複数のRはたがいに同一でも異なってもよい。]

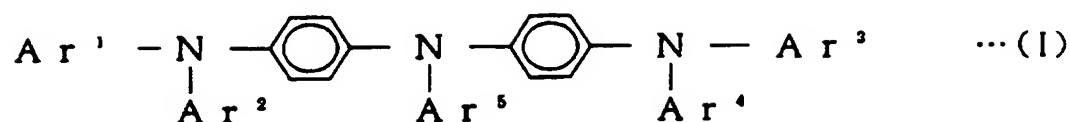
で表されるアリール基であり、 $Ar^1 \sim Ar^4$  が、それぞれ一般式



[式中、 $R^1 \sim R^5$  は、それぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基又はフェニル基、mは0～5の整数、pは0～4の整数、qは0～5の整数、xは0～3の整数、yは0～4の整数を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び $R^5$  がそれぞれ複数ある場合、複数の各 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び $R^5$  は、それぞれにおいてたがいに同一でも異なってもよい。]

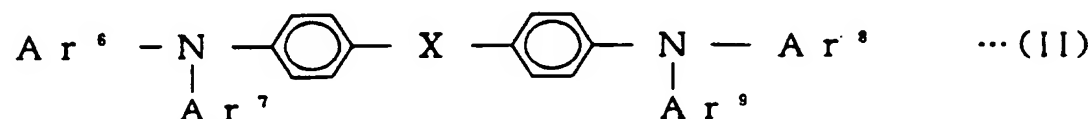
で表されるアリール基である請求項8記載のトリアミン化合物。

本発明は、一般式（I）



（式中の各記号は明細書に定義したとおりである。）

で表されるトリアミン化合物、並びにトリアミン化合物を含む正孔注入層と正孔輸送層とからなる正孔輸送帯域層及び発光帯域層を少なくとも含む有機化合物層と、この層を挟持する一対の電極とを備えた有機電界発光素子、並びに、上記一般式（I）で表される化合物を含む厚さ 5 nm ～ 5 μm の層と、一般式（II）



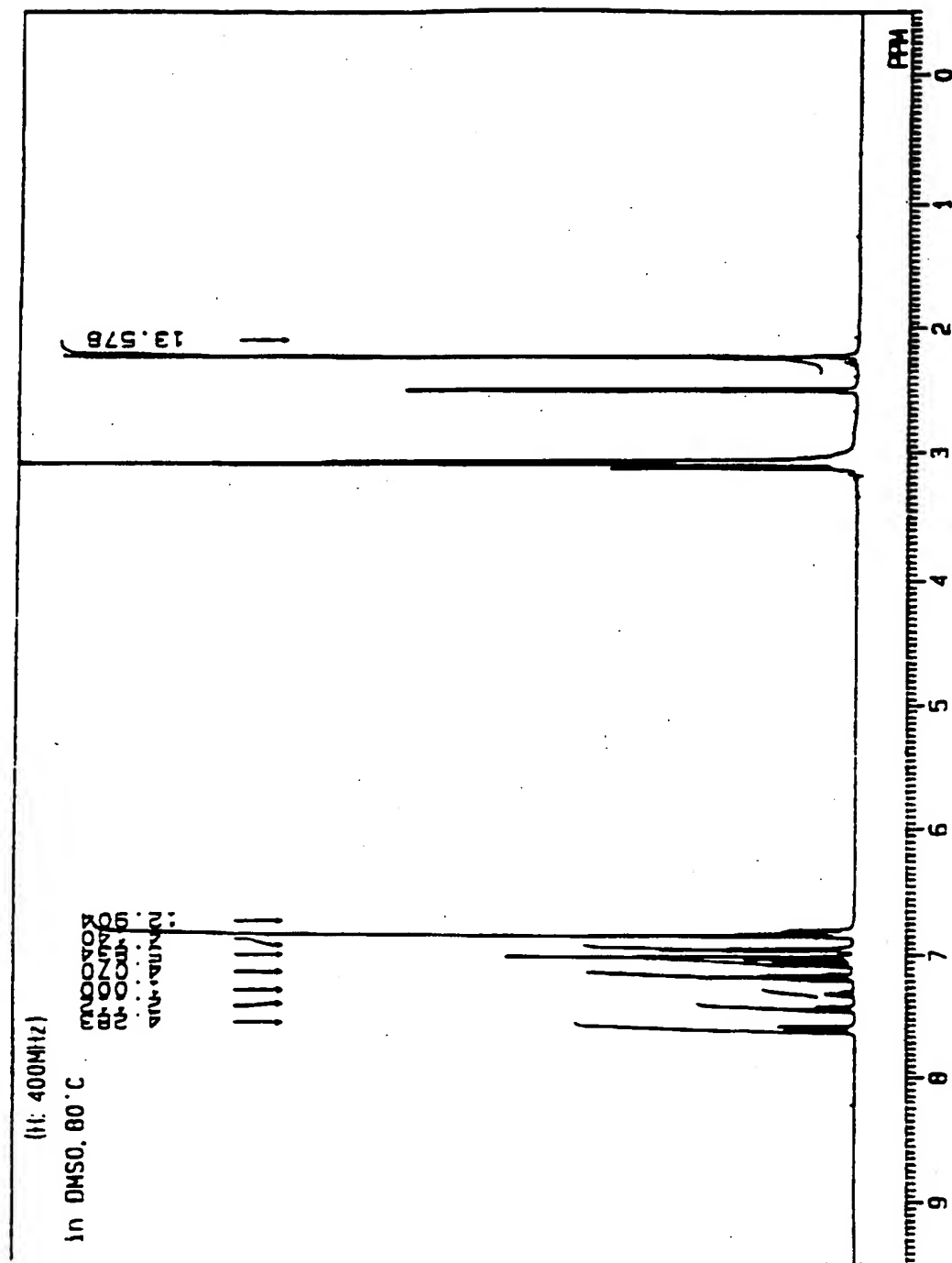
（式中の各記号は明細書に定義したとおりである。）

で表される化合物を含む厚さ 5 nm ～ 5 μm の層との二層からなる有機薄膜である。

本発明によれば、長期間保存しても絶縁破壊のおそれが少なく、かつ発光効率が著しく高い有機電界発光素子、あるいは長時間連続駆動させても優れた発光安定性を示す長寿命の有機電界発光素子、及び正孔注入・輸送性に優れた有機薄膜を提供することができる。

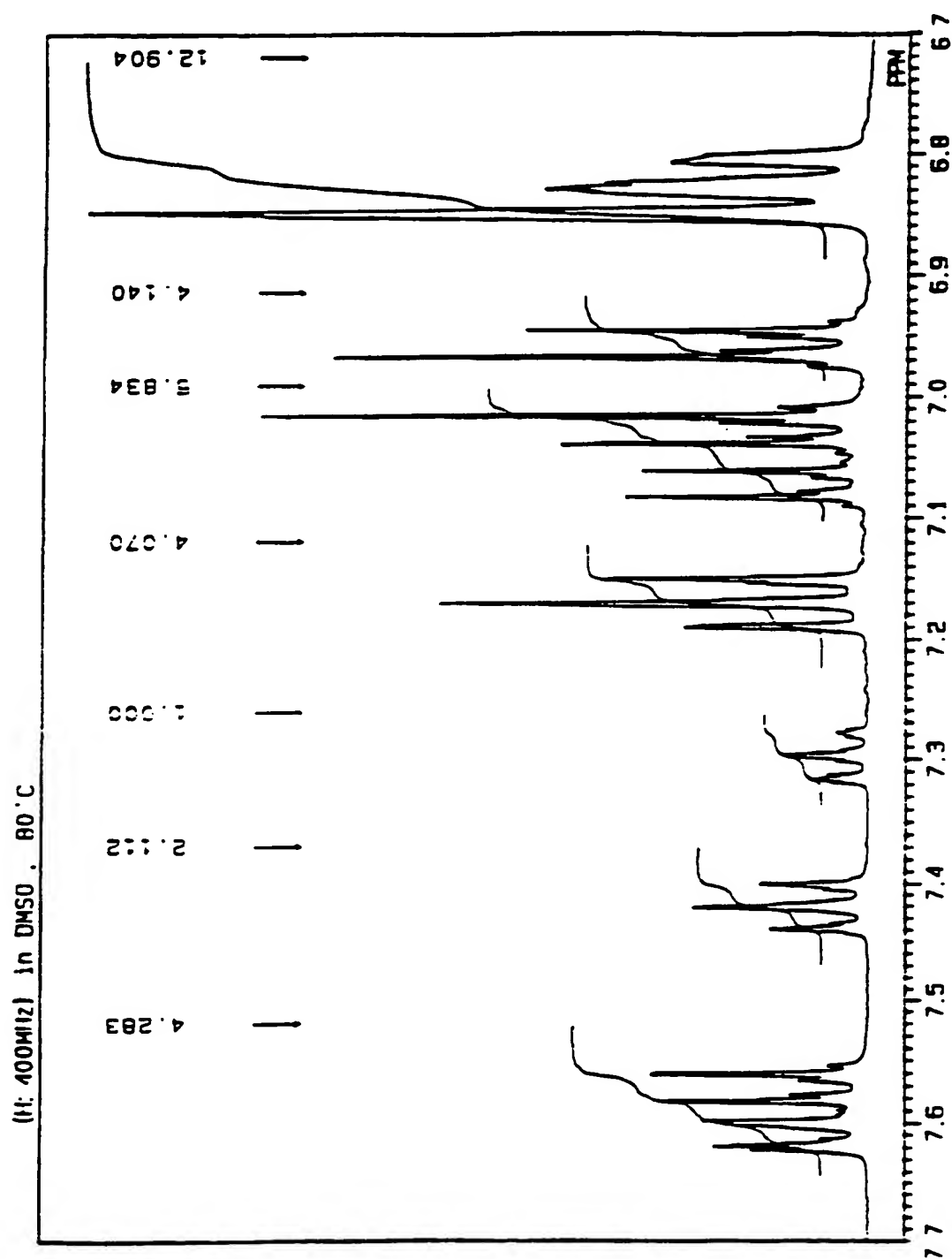
1/2

第 1 図



2/2

第 2 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00082

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07C211/54, 217/80, 217/92, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C07C211/54, 217/80, 217/92, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-240245, A (Ricoh Co., Ltd.), August 30, 1994 (30. 08. 94), Table 1-(3), lines 36 to 45, column 11, page 7, line 45, column 19 to line 39, column 20, page 11, Tables 3-(1), 3-(2), examples 6, 12 (Family: none)	1 - 9
X	JP, 3-4230, A (Canon Inc.), January 10, 1991 (10. 01. 91), Table 4, No. 7-9, examples 2 to 12 (Family: none)	8 - 9
X	JP, 4-308688, A (Pioneer Electronic Corp.), October 30, 1992 (30. 10. 92), Line 5, column 3, page 3 to example 1, line 47, column 5, page 4 & EP, 508562, A1 & US, 5256945, A	1 - 7
X	JP, 7-11249, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), January 13, 1995 (13. 01. 95),	1 - 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 15, 1996 (15. 04. 96)

Date of mailing of the international search report

April 23, 1996 (23. 04. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP96/00082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Example 3, lines 29 to 33, column 12, page 7 & EP, 622975, A1	



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1<sup>o</sup> C07C211/54, 217/80, 217/92, C09K11/06, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1<sup>o</sup> C07C211/54, 217/80, 217/92, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-240245, A (株式会社リコー), 30. 8月. 1994 (30. 08. 94), 表1-(3), 第7頁, 第11欄, 第36-45行, 第11頁, 第19欄, 第45行-第20欄, 第39行, 表3-(1), 表3-(2), 実施例6, 12 (ファミリーなし)	1-9
X	JP, 3-4230, A (キャノン株式会社), 10. 1月. 1991 (10. 01. 91), 第4表, No. 7-9, 実施例2-12 (ファミリーなし)	8-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 04. 96

国際調査報告の発送日

23.04.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広



4H

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-308688, A (パイオニア株式会社), 30. 10月. 1992 (30. 10. 92), 第3頁, 第3欄, 第5行-第4頁, 第5欄, 第47行, 実施例1 &EP, 508562, A1 &US, 5256945, A	1-7
X	JP, 7-11249, A (三井石油化学工業株式会社), 13. 1月. 1995 (13. 01. 95) 第7頁, 第12欄, 第29-33行, 実施例3 &EP, 622975, A1	1-7

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**